

Ecotoxicologia do Alumínio nos solos, águas e plantas nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Marcela de Jesus da Cunha Oliveira

Dissertação de Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais

2014

Marcela de Jesus da Cunha Oliveira

Ecotoxicologia do Alumínio nos solos, águas e plantas nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Dissertação de candidatura ao grau de Mestre em Contaminação e Toxicologia Ambientais, submetida ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto.

Orientador – Iuliu Bobos

Categoria – Professor Associado com Agregação

Afiliação – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Agradecimentos

O trabalho apresentado foi possível devido ao importante contributo de várias pessoas. Por esta razão gostaria de expressar de forma sucinta a minha gratidão a todos os que contribuíram para que este momento fosse possível.

Agradeço primeiramente ao professor Iuliu Bobos pela excelente oportunidade que me proporcionou, pela confiança, apoio e tempo investido na minha orientação ao longo deste trabalho. Obrigada por nunca desistir de mim e por ser um verdadeiro mentor. Sem a sua ajuda e persistência não teria chegado até aqui. Muito obrigada.

Agradeço de forma muito especial à estudante de doutoramento Vanessa Guimarães e ao Dr. Nuno Durães pelo companheirismo e por partilharem comigo o conhecimento que possuem e ajudarem-me no meu percurso por forma a atingir os meus objetivos. Agradeço ainda à Professora Natividade (FCUP) e à Doutora Carla Patinha (DG-UA) por todo o apoio prestado na execução da parte analítica. Ao Professor Eduardo Ferreira da Silva (UA), por ter permitido a realização das análises químicas nos laboratórios da sua responsabilidade, o meu sincero agradecimento.

Gostaria ainda de agradecer aos meus colegas de mestrado que, embora numa outra fase da vida deles, me apoiaram e encorajaram a terminar mais uma etapa da minha vida. O meu muito obrigada de forma especial à Nádía Ferreira pela amizade que partilhamos no decorrer destes anos.

Às meninas que viveram comigo durante os meus anos de estudo: Daniela, Manuela, Vânia, Joana, o meu obrigada pelas noites de estudo, pela amizade e pelo apoio que sempre me deram.

Aos meus melhores amigos, que apesar de nem sempre por perto, me apoiaram nos momentos importantes e nunca me deixaram desmotivar ou perder o ânimo. Obrigada Olímpia Silva, Maria Silva, Pedro Fonseca, Ana Sousa e Susana Duarte. Obrigada pelo companheirismo, caminhadas e conversas motivadoras que me trouxeram até aqui.

O meu especial agradecimento à Cristiana Sousa, pelas longas maratonas de estudo aos fins-de-semana e pela motivação e força que sempre me deu.

À Lena Barbosa, Si e Joaninha, pelo companheirismo e força de vontade que me transmitiram. Por serem a minha companhia na hora de exteriorizar o stress e “correrem” comigo, ajudando-me a manter a sanidade mental. Pela vossa amizade e dedicação, o meu agradecimento.

A família é o pilar de qualquer pessoa. Por esta razão, quero agradecer à minha família, principalmente à minha mãe e à minha irmã Mi, que sempre me chamaram de volta à realidade quando foi necessário, dando-me um apoio incondicional. Obrigada!

Ao Rui Silva, agradeço-te por todo o teu apoio, carinho e paciência ao longo deste período e por tolerares os meus ataques de choro e histeria. O teu amor e compreensão foram um porto seguro. Por me ouvires e acreditares em mim, o meu obrigada! Obrigada meu Deus por permitirdes a conclusão de mais uma etapa na minha vida.

Índice

Índice de Tabelas	iii
Summary	vi
Resumo	v
I. Introdução	1
II. Biogeoquímica do Alumínio: Fontes, ciclos, ecotoxicidade, efeitos no ambiente e na saúde pública.....	6
2.1. Introdução	6
2.2. Alumínio no meio ambiente	6
2.3. O ciclo biogeoquímico do Alumínio.....	8
2.3.1. Alumínio na litosfera	11
2.3.2. Efeito da variação do pH	13
2.4. O Al na biosfera e pedosfera.....	15
2.4.1. Importância da matéria orgânica na especiação do Al.....	17
2.5. O Al na hidrosfera	18
2.6. Ecotoxicidade do Alumínio	18
2.7. Efeitos do Alumínio na saúde humana	21
III. Metodologia, Materiais, Métodos de preparação das amostras e Técnicas analíticas	24
3.1. Localização da região estudada e caracterização dos locais amostrados	24
3.2. Amostragem.....	28

3.2.1 Amostragem de águas	29
3.2.2. Amostragem de rochas vs. solos	30
3.2.3. Amostragem de plantas	30
3.3. Tratamento das amostras.....	31
3.3.1. Amostras de água	31
3.3.2. Amostras de rochas (solos)	33
3.3.3. Amostras de Plantas	33
3.4. Técnicas Analíticas.....	34
3.4.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos	34
3.4.2. Difração de Raios X.....	35
3.4.3. Espectroscopia de Fluorescência Raio X (FRX)	36
3.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	37
3.4.5. Espectrometria de absorção atômica: EAA.....	39
3.4.6. Espectrofotometria Ultravioleta – visível (UV-Vis)	40
3.4.7 Espectrometria de massa indutiva (ICP-AES)	42
3.4.8. Espectrofotometria de absorção para pigmentos fotossintéticos ...	42
3.4.9. Cromatografia Iônica.....	45
IV. Resultados.....	47
4.1. Fontes do Alumínio na bacia sedimentar de Alvarães.....	47
4.1.1 Resultados de difração de Raio X	48
4.1.2 Resultados de Fluorescência de Raio X.....	48
4.2. Reações químicas que ocorrem no depósito de caulino	50
4.3. Dinâmica do Alumínio: do caulino para a água.....	51
4.3.1. Parâmetros físico – químicos e o Al nas lagoas de sedimentação ..	52
4.3.2. Suspensões coloidais nas águas das lagoas.....	53

4.3.3. Determinação de SiO ₂ dissolvido	54
4.3.4. Determinação de Al dissolvido.....	55
4.3.5. Acidificação das suspensões de caulino	56
4.3.6. Determinação dos aniões nas águas das lagoas	57
4.3.7. Caracterização dos pigmentos.....	57
4.4. Dinâmica do Alumínio: do caulino para plantas	64
4.4.1. Plantas semi-aquáticas nas lagoas de sedimentação.....	64
4.4.2. Espectroscopia de infravermelho nas plantas.....	64
V. Discussões	69
5.1. Breve apresentação dos resultados obtidos e suas implicações para a área de estudo	69
5.1.1. Ecologia das lagoas.....	69
5.1.2. Caracterização bioquímica das lagoas	69
5.3.1. Especiação do Alumínio.....	75
5.4. Soluções para reduzir a toxicidade de áreas contaminadas com Al...80	
VI. Conclusões.....	82
6.1 Propostas Futuras.....	83
Bibliografia	84

Índice de Figuras

Figura 1. Imagem de satélite de IKONOS das lamas vermelhas tóxicas em Ajka.: http://www.satimagingcorp.com/gallery/ikonos/ikonos-toxic-red-sludge-hungary/).....	2
Figura 2. Esquema representativo do ciclo biogeoquímico em função da abundância litosférica e biosférica. Exley, 2003.	8
Figura 3. Ciclo biogeoquímico do Al (Exley, 2003). Setas pretas: correspondem aos ciclos com elevada interdependência; setas brancas: indicam o fluxo de alumínio entre os ciclos; fundo azul: diz respeito ao movimento do alumínio na água dentro e entre os principais ciclos.....	11
Figura 4. Mecanismo de hidratação da caulinite (Bobos et al. 2001). Error! Bookmark not defined.	
Figura 5. Estrutura química do hidróxido de Alumínio hexahidratado. Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_alum%C3%ADnio	21
Figura 6. Localização das lagoas de sedimentação amostradas. (Google Earth)	24
Figura 7. Aspeto da lagoa L ₁ com pormenor de desenvolvimento de vegetação (A) e locais de menor profundidade (B)	26
Figura 8. Aspecto geral da Lagoa L ₂ (A) com pormenor das margens (B)	27
Figura 9. Aspecto geral da Lagoa L ₃	27
Figura 10. Aspecto geral da Lagoa L ₄ (A) com pormenor das margens (B)	28
Figura 11. Procedimento para a recolha das amostras de água	29
Figura 12. Evidência da presença de matéria orgânica no solo	30
Figura 13. Procedimento para a recolha (A) e armazenamento (B) de plantas	31
Figura 14. Amostra de <i>T. Latifolia</i> recolhida junto à lagoa L ₂ e com representação das folhas (A) e raízes (B).....	33

Figura 15. Aparelho incorporado utilizado para a medição <i>in situ</i> dos parâmetros físico químicos.	35
Figura 16. Representação esquemática do intervalo de variação de pH Error! Bookmark not defined.	
Figura 17. Aparelho de difração de raio x usada nas amostras de solo	36
Figura 18. Equipamento Philips Automatic Machine utilizado em FRX. Fonte: http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry	37
Figura 19. Representação esquemática dos modos de vibração verificados em IV. Retirado de: http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry	38
Figura 20. Espectrofotômetro genesis IOS UV VIS	42
Figura 21. Espectro de absorção de referência para a <i>biorremediação a</i>	43
Figura 22. Processo de filtragem e maceração das amostras de água.....	44
Figura 23. Espectro de DRX das frações argilosas de $< 2 \mu\text{m}$	48
Figura 24. Espectro de FTIR para as suspensões coloidais $< 0.45 \mu\text{m}$	53
Figura 25. Curva de calibração obtida por EAA para a determinação das concentrações de SiO_2	55
Figura 26. Espectros de FTIR das folhas e raízes de <i>Juncus Effesus</i> em LA_1 (A), LA_2 (B) e LA_4 (C).....	66
Figura 27. Espectros de FTIR das folhas e raízes de <i>Typha Latifolia</i> em LA_1 (A) e LA_4 (B)	68
Figura 28. Representação esquemática das várias frações de alumínio. (Srinivasan <i>et al.</i> , 1999).	76
Figura 29. Especiação do Al em função do pH	78
Figura 30. Diagrama de equilíbrio da concentração do Al_{tot} em equilíbrio com a gibbsite, em função do pH	80

Índice de Tabelas

Tabela 1. Abundancia do Al na litosfera e abundância relativa (H/L) no ser humano (Exley, 2003).....	9
Tabela 2. Formas de alumínio em função do pH. (Donahnue <i>et al.</i> ,1977).....	17
Tabela 3. Valores de fundo geoquímico (background) do alumínio em rochas e solos. (Krauskopf, 1994)	19
Tabela 4. Variação da concentração de Al em diferentes meios amostrais (Schenk <i>et al.</i> 1989; Dong <i>et al.</i> , 1999).....	19
Tabela 5. Valores de concentração padrão para a determinação de Alumínio	40
Tabela 6. Condições experimentais usadas em EAA para a determinação de Al dissolvido.....	46
Tabela 7. Valores de concentração padrão para a determinação de SiO ₂	41
Tabela 8. Composição química das frações argilosas de diâmetro < 2 µm.....	49
Tabela 9. Resultados da medição <i>in situ</i> dos parâmetros pH, condutividade e temperatura de cada lagoa.	52
Tabela 10. Concentrações de SiO ₂ dissolvida determinada nas lagoas de sedimentação por UV-VIS.....	55
Tabela 11. Concentrações de alumino dissolvido na água das lagoas determinadas por ICP.....	56
Tabela 12. Concentrações de Al na solução de caulino acidificada a pH 2 por EEA..	56
Tabela 13. Análises químicas de aniões por cromatografia Iônica	57
Tabela 14. Distribuição dos pigmentos que intervêm na fotossíntese nos grupos de algas e cianobactérias. Fonte: APUD CETESB (2014). X– ausente ; ✓ – presente.....	59
Tabela 15. Condições da qualidade da água de acordo com os valores de TSI	61

Tabela 16. Valores de absorvância obtidos a 480 nm	63
Tabela 17. Valores de absorvância obtidos a 665 nm	63
Tabela 18. Valores de absorvância obtidos a 750 nm	63
Tabela 19. Valores de TSI baseados na concentração de clorofila <i>a</i>	71
Tabela 20. Concentrações de SiO ₂ e Al determinadas nas raízes e folhas de <i>Juncus effesus</i> e <i>Typha Latifolia</i>	73
Tabela 21. Distribuição das espécies de Al a pH 5 por recorrendo ao programa Mintageq.....	79

Resumo

No ambiente poderão ocorrer uma grande variedade de elementos, que quando de acordo com a forma e concentrações em que se apresentam, são capazes de causar efeitos adversos nas plantas, solos e água. Estes elementos, pelo facto de possuírem a capacidade de interferir com o equilíbrio natural são designados por elementos tóxicos.

O alumínio é um dos elementos químicos que poderá ser considerado tóxico dependendo da sua concentração e especiação química. Por esta razão, vários estudos reportam efeitos ecotoxicológicos, nomeadamente no crescimento das plantas (especialmente nas raízes) e ainda uma possível correlação no que respeita ao desenvolvimento de doenças neurológicas, como por exemplo Alzheimer.

O carácter tóxico do Al depende dos valores de pH registados nos ambientes aquáticos que, por sua vez, influenciam a sua especiação.

O principal objetivo do presente trabalho consistiu em desenvolver um procedimento laboratorial por forma a usar e compreender diversas técnicas analíticas que permitiram a avaliação da toxicidade de algumas formas de Alumínio que possam estar presentes bem como a sua especiação num ambiente rico em Alumínio.

As concentrações de Alumínio foram determinadas em rochas (solos), água e plantas. A concentração de Alumínio dissolvido em água apresenta valores abaixo do limite estabelecido por lei em água para consumo humano. Por esta razão e para as condições estudadas, não haverá risco ecotoxicológico no que respeita a água.

Summary

A wide variety of chemical elements able to induce adverse effects in plants, soils and water do occur in environment. These chemical elements that may also interfere with the natural equilibrium in nature are designated by toxic elements.

Aluminum may be considered a toxic element depending on its concentration and chemical speciation. Several studies reported ecotoxicological effects in plants growth (especially in roots) and also a possible roll on the development of neurological diseases (Alzheimer).

The toxic character of Al depends on pH values of aqueous solutions and its speciation.

The main goals for this work were to develop a procedure in laboratory in order to use and understand several analytical techniques that would allow us to evaluate the Al toxicity and speciation in the Al-rich environment.

The aluminum concentration was determined in rocks (soils), water and plants. The concentration obtained for dissolved in aluminum water was below the legal value. For this reason and taking into account the experimental conditions, we were able to confirm the inexistence of ecotoxicological effect from aluminum in water.

I. Introdução

O Al é um dos metais de maior importância para a sociedade moderna. A combinação de propriedades físico-químicas que lhe são inerentes (entre as quais se destacam o baixo peso específico, resistência à corrosão, alta condutibilidade térmica, entre outras), permitem o seu uso e aplicabilidade nas mais diversas áreas (ex.: indústria eletrónica, construção civil, indústria alimentar, cosmética, entre outras). O comportamento do Al no ambiente é fortemente influenciado pela coordenação que apresenta com outros elementos. A capacidade que possui em distribuir-se na fase sólida e aquosa incita a ocorrência de reações de complexação com água ou aniões (SO_4^{2-} , NO_3^- , entre outros). Apesar de o Al estar presente em quantidades reduzidas nos seres vivos é bastante abundante no ambiente, nomeadamente no ambiente geogénico, visto que é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Dado que este elemento pode estar presente em águas e solos em quantidades consideráveis, dependendo em grande parte das condições de pH, tem existido um elevado interesse científico no que respeita à química do Al e a consequente influência deste elemento a nível ambiental e humano.

Em Janeiro de 2010 foi identificada a existência de contaminação da barragem de Monte Novo (Évora) com alumínio, como resultado de uma falha no processo de tratamento de água para consumo humano. Por esta razão verificou-se que os parâmetros de qualidade e segurança da água não estavam garantidos e a população ficou sem acesso a água potável. Segundo o presidente do Conselho da Administração das Águas do centro Alentejo, foram determinadas concentrações em Al de $350 \mu\text{g.L}^{-1}$, quando o limite máximo admissível por lei (decreto-lei 306/2007

de 27 de Agosto de 2007) para concentrações de Al em águas para consumo é de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$. Verificou-se o corte no abastecimento de água a Évora, sendo que a câmara procedeu à distribuição e disponibilização de fontes de água alternativas.

Uma outra tragédia foi relatada em Outubro de 2010 na Hungria (Ajka). Após o rebentamento do reservatório de uma fábrica de produção de alumínio, libertaram-se cerca de 1 milhão de metros cúbicos de resíduos tóxicos. Todos os esforços efetuados para baixar o valor de pH (recorrendo ao uso de gesso e ácido) foram em vão e, infelizmente, os ecossistemas do rio Marcal e afluentes ficaram completamente destruídos. Esta contaminação chegou inclusivamente a alguns afluentes do rio Danúbio, embora neste não se tenha registado a morte de peixes. De notar que pelo facto de o rio Danúbio ser um rio internacional, sete países correram o risco de contaminação por alumínio. A localidade de Ajka encontra-se ainda hoje inabitável devido à forte contaminação que se verifica e à impossibilidade de recuperar este local (Figura 1).



Figura 1. Imagem de satélite de IKONOS das lamas vermelhas tóxicas em Ajka. (Satellite imaging corporation: <http://www.satimagingcorp.com/gallery/ikonos/ikonos-toxic-red-sludge-hungary/>)

Acontecimentos como estes demonstraram que os processos de solubilidade e mobilidade deste metal ainda não são totalmente compreendidos. Tal deve-se não só à complexidade de reações que envolvem o Al, mas também devido às dificuldades inerentes aos processos de amostragem e comportamento em sistemas naturais abertos (Nordstrom e Ball, 1986).

Numa tentativa de contribuir para um melhor conhecimento no que respeita aos mecanismos que envolvem o Al, vários grupos de investigação dedicam-se atualmente ao estudo deste elemento a nível ambiental e humano. De facto, foi possível estabelecer limites máximos admissíveis de Al na água para rega de 20 mg.L⁻¹ (decreto lei nº 236/98 de 1 de Agosto 1998) e ainda no solo/sedimento (até 300 mg.kg⁻¹) dependendo do tipo de solo (EPA, 2002). De notar que este valor tem em consideração a quantidade total de Al presente no solo e permite inferir relativamente às possíveis fases mineralógicas do Al presentes nos solos (Walker *et al.*, 1990).

Atualmente são organizadas temáticas emergentes no que respeita ao Al. Na conferência internacional Canadian International Aluminium Conference que ocorreu em Junho de 2014, investigadores alertaram para os impactes que a utilização do Al apresenta a nível ambiental (biosfera, hidrosfera, geosfera e atmosfera) e humano.

Vários estudos demonstram que o Al limita o crescimento das plantas, inibindo o seu processo de divisão celular (Delhaize e Ryan, 1995; Pietraszewska, 2001). Por outro lado, vários autores (Exley, 2013; Mujika *et al.*, 2014) defendem que a exposição humana ao Al (ingestão alimentar, fármacos, água, entre outras) poderá estar relacionada com o desenvolvimento e/ou agravamento de doenças neurodegenerativas, nomeadamente Alzheimer. Por esta razão, a compreensão

respeitante aos mecanismos de ecotoxicidade do Al é essencial por forma a prevenir ou remediar possíveis exposições humanas e também ambientais.

O estudo proposto para dissertação de Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais foi dividido em 4 etapas distintas. Estas etapas caracterizam-se por um conjunto de trabalhos de pesquisa bibliográfica, reconhecimento em campo, recolha e posterior tratamento de amostras em laboratório, análises físico-químicas, químicas, mineralógicas e biológicas, interpretação dos resultados e a elaboração da dissertação.

De uma forma muito explícita e sintética, e no sentido de facilitar ao leitor o melhor entendimento da estrutura desta dissertação, achamos conveniente a estruturação das etapas metodológicas como seguidamente se apresentam:

Etapla 0. Identificação do tópico proposto e contextualização nacional e internacional.

Fases: Pesquisa bibliográfica, caracterização da ecotoxicidade do Al, identificação e caraterização do local de estudo. Construção de um modelo de trabalho para a elaboração da dissertação.

Etapla 1. Trabalho em campo

Fases: Observação do ambiente (reservatórios naturais) e identificação dos locais para proceder à recolha de amostras. Análises físico-químicas *in situ* e recolha de amostras de água, solos (rochas) e plantas para posterior análise em laboratório.

Etapla 2. Trabalho de laboratório

Fases: Preparação e tratamento das amostras de solos, águas e plantas. Realização de análises físico-químicas, químicas e mineralógicas de acordo com a tipologia de amostra, com recurso a um conjunto diversificado de técnicas analíticas,

com o objetivo primordial de avaliar o comportamento geoquímico e biogeoquímico do Al nos diferentes tipos de amostras.

Foi utilizada a técnica de difração de raios X e fluorescência de raios X para a identificação das fases minerais e determinação da composição química dos solos e rochas respetivamente.

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi extremamente útil e permitiu inferir relativamente à presença dos complexos moleculares nas suspensões coloidais $<0.45 \mu\text{m}$ nas águas das lagoas de sedimentação e plantas (raízes e folhas).

A espectroscopia de UV permitiu a identificação de sílica dissolvida na água e ainda determinar a presença de clorofila nas amostras de água.

A técnica de espectroscopia de absorção atómica foi usada para quantificar o Al dissolvido em água.

A identificação e quantificação de aniões (cloreto, nitrato e sulfato) presentes nas amostras de água foram efetuadas por cromatografia iónica.

A técnica de espectrometria de massa com plasma acoplado induzido foi utilizada para a quantificação de baixas concentrações de Al nas águas das lagoas de sedimentação.

Etapas 3. Interpretação dos resultados. Modelação e especiação de Al

Nesta fase e após exposição dos resultados, tentamos contribuir com uma discussão crítica por forma a compreender e relacionar os resultados obtidos com as espécies de Al presentes nos locais amostrados. Este cuidado deveu-se ao facto de as espécies de Al presentes influenciarem a toxicidade deste elemento.

Etapas 4. Elaboração da dissertação

II. Biogeoquímica do Alumínio: Fontes, ciclos, ecotoxicidade, efeitos no ambiente e na saúde pública

2.1. Introdução

O Al pertence ao terceiro grupo da tabela periódica e possui número atômico 13. Este metal foi descoberto em 1787 e extraído a partir de bauxites (mistura de óxidos de Al) pela primeira vez por Hans Christian Oersted, em 1825. O Al apresenta elevada resistência à corrosão, sendo ao mesmo tempo leve, maleável, dúctil e bom condutor de eletricidade. É caracterizado quimicamente por ser um metal bastante reativo e por possuir uma certa tendência a formar compostos de óxido de alumínio (Al_2O_3). O Al possui a capacidade de complexar com espécies ricas em elétrons, nomeadamente o cloro, flúor, enxofre, fósforo, entre outros, que influenciam determinantemente a ecotoxicologia do Al no ambiente (Kvande e Drablos, 2014).

O Al ocorre na natureza sob a forma insolúvel. Nos solos ou rochas, o Al encontra-se na estrutura dos minerais ou forma complexos orgânicos/inorgânicos de acordo com o tipo de coordenação e os diversos graus de hidratação que pode possuir. A facilidade que apresenta em transitar da fase sólida para a aquosa, bem como a elevada solubilidade em meio ácido são fatores decisivos no que respeita às funções ambientais que desempenha.

2.2. Alumínio no meio ambiente

A introdução do Al no ambiente pode ser mediada via processos naturais ou antropogénicos. Processos como a alteração supergénica (i.e., meteorização química) de rochas magmáticas ácidas, metamórficas ou sedimentares, ou a

alteração pós-magmática ou pós-vulcânica, facilitam a transferência do Al para outros reservatórios (i.e., hidrosfera, biosfera, pedosfera) da Terra. Assim, estes fatores constituem exemplos no que respeita as principais fontes de Al como resultado de processos naturais. Relativamente aos processos antropogénicos, temos como exemplos atividades humanas que contribuem grandemente para a deposição de emissões atmosféricas geradas nos processos industriais, contaminação por efluentes residuais domésticos e industriais (Mendes e Oliveira, 2004) e ainda escoamentos resultantes de atividades mineiras, entre outros (Nordstrom e Ball, 1986).

Na natureza, o Al encontra-se na estrutura de silicatos, óxidos ou forma complexos com a matéria orgânica (Newman e Unger, 2002). Contudo, existem outros processos que influenciam a ocorrência do Al em meio natural. Um desses processos diz respeito à especiação química que, tal como iremos verificar posteriormente, é responsável por condicionar a disponibilidade do Al nos diversos compartimentos ambientais, nomeadamente nas águas, solos e plantas. As condições de ocorrência do Al como resultado do seu processo de especiação são assim responsáveis por determinar o tipo de espécies de alumínio formadas e que influenciam o carácter tóxico deste elemento (Weng *et al*, 2002).

Para além do processo de especiação, existem ainda outros fatores que podem também influenciar as formas dominantes de Al presentes no ambiente. A competição dos possíveis aniões presentes no meio e os parâmetros físico-químicos (ex.: pH, condutividade elétrica, salinidade, dureza, etc), desempenham igualmente um papel importante no que respeita à química e ocorrência do Al nas águas, plantas e solos. No presente trabalho irá dar-se uma maior ênfase à influência do pH uma vez que este parâmetro foi identificado como sendo um dos mais significativos

no que respeita à determinação do comportamento dos íons de Al em solução em detrimento das condições redox (Brookins, 1988) determinando uma maior solubilidade deste metal em condições ácidas.

2.3. O ciclo biogeoquímico do Alumínio

O ciclo biogeoquímico corresponde ao conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que contribuem para a transferência dos elementos químicos entre os reservatórios naturais. Sendo a Terra um sistema dinâmico e em constante evolução, o movimento e consumo dos seus materiais afetam significativamente todos os processos físicos, químicos e biológicos. As substâncias são transformadas durante a composição e decomposição da matéria orgânica, sem desaparecer da biosfera, sendo por esta razão continuamente recicláveis. Assim, o ciclo biogeoquímico pode ser entendido como o movimento de um dado elemento ou elementos químicos através da atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera da Terra. Segundo Exley (2003), a forma mais simples de retratar um ciclo biogeoquímico consiste na expressão do equilíbrio que existe entre a abundância de um elemento na litosfera (crosta terrestre) e na biosfera (componente biótica), de acordo com o esquema representado na Figura 2:

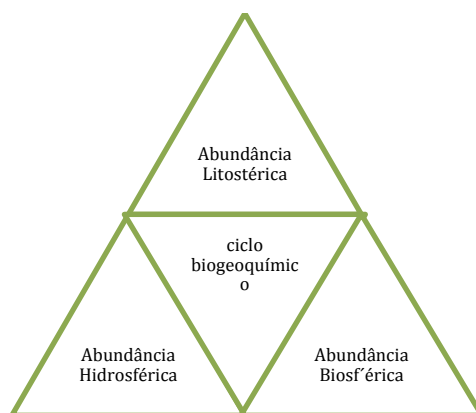


Figura 2. Esquema representativo do ciclo biogeoquímico em função da abundância litosférica e biosférica (Exley, 2003).

A abundância de um elemento num reservatório encontra-se relacionada com a sua importância/essencialidade no próprio contexto ambiental. Todos os elementos essenciais à vida estão atualmente presentes na litosfera em concentrações mínimas de 1 mg.Kg^{-1} (Emsley, 1991). No entanto, a abundância na litosfera nem sempre constitui um bom indicador no que respeita à importância biológica dos elementos. Como exemplo temos o alumínio e a sílica. Apesar de o Al não ser um elemento essencial, é encontrado em todas as formas de vida na terra e, como tal, influencia as mesmas através da interdependência e atuação com os ciclos biogeoquímicos de outros elementos (Smil, 2001). A essencialidade de um elemento deve considerar o rácio entre a abundância biosférica e litosférica (Tabela 1) uma vez que, tal como visto no exemplo relativo ao Al, a abundância litosférica não constitui o melhor indicador para avaliar a essencialidade de um elemento químico (Exley, 2003).

Tabela 1. Abundância do Al na litosfera e abundância relativa (H/L) no ser humano (Exley, 2003).

Elemento (ppm)	Litosfera (L)	Humanos (H)	Rácio H/L
Oxigénio	474 000	614 285	1.3
Silício	277 000	1.0	0.000004
Alumínio	82 000	0.9	0.000011

Esta razão pode constituir um indicador do processo de seleção natural que terá atuado sobre um dado elemento através do tempo uma vez que este contribui com uma reflexão precisa no que respeita ao mecanismo que domina o ciclo biogeoquímico de um dado elemento. A falta de informação no que respeita à importância biológica do Al permite-nos interpretar esta situação como possível

evidência da eficiência com a qual o ciclo litosférico foi excluído do ciclo biótico para este elemento.

O ciclo biogeoquímico do Al proposto por Exley (2003) é caracterizado por uma grande complexidade de relações que permitem não só avaliar possíveis influências referentes às atividades humanas, mas também considerar a contribuição dos processos que alteram a disponibilidade do Al na biosfera e na litosfera.

Este ciclo contribui para um maior entendimento no que respeita aos processos relacionados com os possíveis efeitos tóxicos do Al nas plantas, água e solos.

Segue-se uma breve abordagem relativamente à abundância deste elemento, por forma a providenciar uma melhor compreensão sobre os mecanismos ecotoxicológicos que possam advir da presença do alumínio no ambiente (Figura 3).

Embora a abundância relativa de Al na biosfera seja extremamente baixa, este elemento ainda se encontra disponível nos seres humanos em níveis semelhantes aos de alguns elementos essenciais (micronutrientes), nomeadamente o cobre. Assim, diversas formas de vida, desde as mais simples até às mais complexas, encontram-se representadas no ciclo biogeoquímico do Al. A junção das diversas formas de vida permite inferir sobre a proporção da abundância biótica total do Al. Todos estes ciclos sobrepõem-se de forma a demonstrar que este metal encontra-se presente ao longo de toda a cadeia alimentar dos diversos seres vivos.

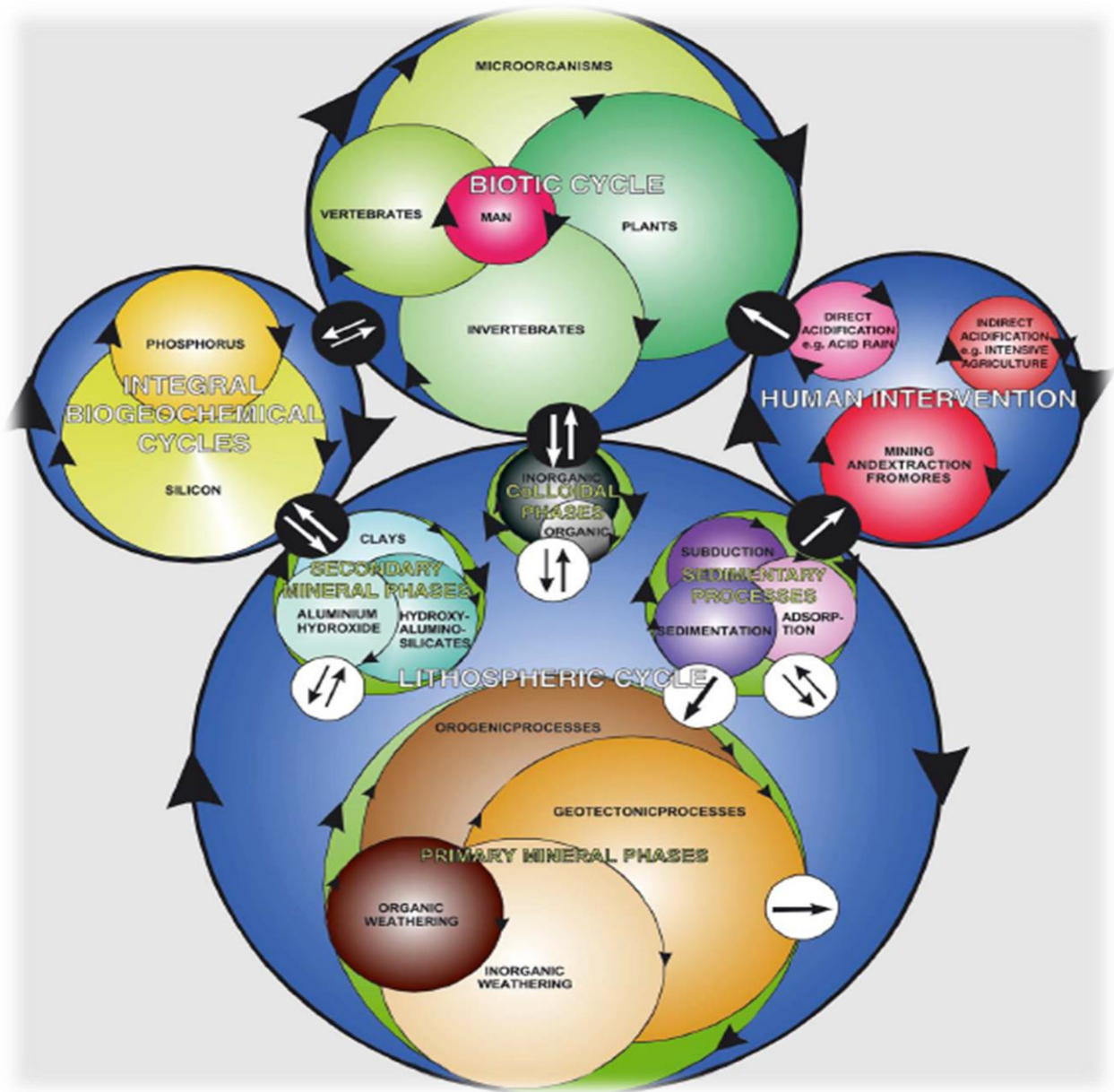


Figura 3. Ciclo biogeoquímico do Al (Exley, 2003). Setas pretas: correspondem aos ciclos com elevada interdependência; setas brancas: indicam o fluxo de alumínio entre os ciclos; fundo azul: diz respeito ao movimento do alumínio na água dentro e entre os principais ciclos.

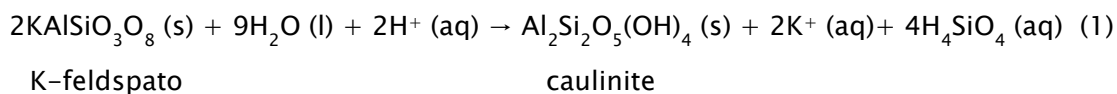
2.3.1. O alumínio na litosfera

O Al encontra-se fixado na crosta terrestre, nomeadamente nos minerais, não ocorrendo na litosfera na forma elementar. A fixação do Al nos minerais é

limitada devido aos processos de alteração que ocorrem na presença da água. Na maioria dos casos o Al encontra-se na forma hidratada $[\text{Al}(\text{OH})_3; \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, etc], ou na estrutura dos silicatos, óxidos e sulfatos, entre outros. No caso de estar presente em estruturas silicatadas, o êxito deste ciclo encontra-se relacionado não só com a libertação do ácido silícico mas também com o valor de pH ou da interface água – mineral. Esta interface irá de certa forma mediar a reação do ácido silícico com o Al para formar hidróxi-aluminossilicatos.

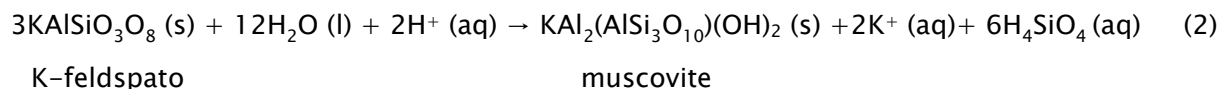
Neste contexto, o aumento de pH no sistema água – mineral é associado a um conjunto de processos naturais de índole endogénica ou exogénica. O aumento de pH devido aos processos de hidratação e hidrólise reúne condições para a formação quer do ácido silícico, quer de um conjunto de formas secundárias de alumínio (boehmite, gibsite, entre outras) presentes na superfície da Terra (Exley, 2003).

A dissolução da maioria dos aluminossilicatos que ocorre em meio natural é mediada por condições ácidas através do consumo de íons H^+ disponíveis, bem como pela contribuição de alguns cátions e elementos alcalinos. De seguida apresentam-se as reações químicas de hidratação e hidrólise de alguns silicatos (Dold, 2010) (reações 1, 2, 3 e 4).

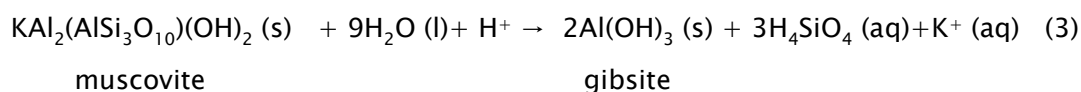


Nesta reação os elementos potássio (K) e silício (Si) entram em solução à medida que os prótons são consumidos. A solubilidade do k-feldspato aumenta quando a atividade protónica aumenta ou a remoção do K ou Si ocorre via formação secundária de minerais. Contudo, na presença de valores de pH e concentração de K

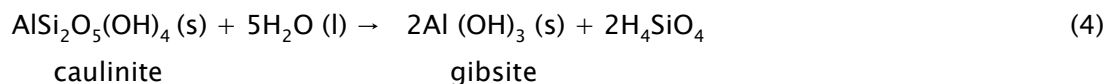
elevados, poderá ocorrer a formação de moscovite ao invés da caulinite, como mineral secundário resultante da dissolução do k-feldspato (2):



A muscovite pode por sua vez sofrer hidrólise em meio ácido e originar gibsita (3):



A caulinite secundária poderá dissolver-se e formar gibsita sem que sejam necessárias condições muito ácidas (4):



De notar que as reações esquematizadas constituem uma simplificação dos possíveis processos de formação de grupos de minerais que apresentam elevada complexidade.

2.3.2. Efeito da variação do pH

A título exemplificativo das possíveis reações que podem ocorrer em meio natural podemos referir o estudo desenvolvido no depósito de caulino de São Vicente de Pereira (Portugal) onde foi identificada a reação de dissolução do k-feldspato que levou à formação de um gel Si-Al a partir do qual precipitou a halloysite-7Å (Bobos e Gomes, 2000). Bobos *et al.* (2001) identificaram ainda a

respetiva reação do processo de hidratação dos filossilicatos que, na maioria dos casos, é mediada pela protonação da camada tetraédrica da caulinite (Figura 4).

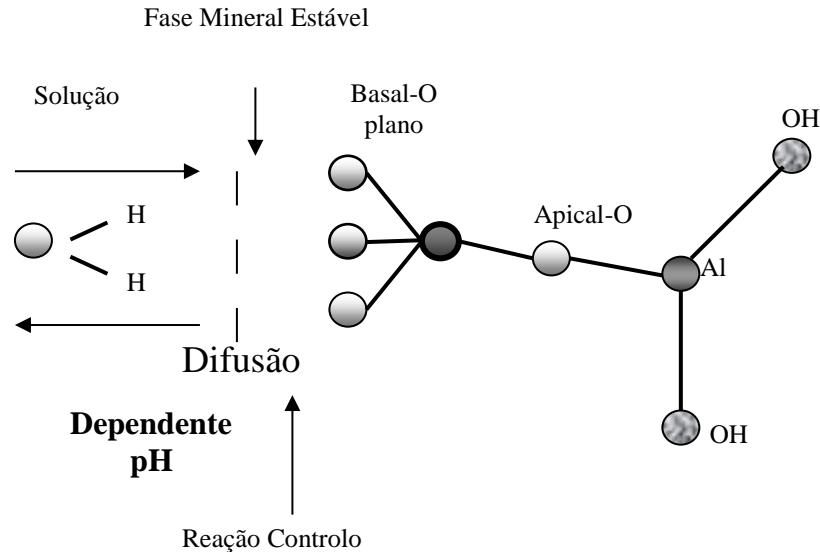
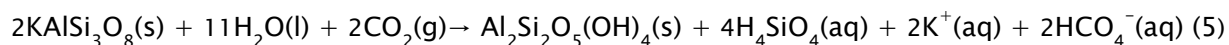


Figura 4. Mecanismo de hidratação da caulinite (Bobos *et al.* 2001).

Assim, o processo de hidratação e protonação da camada tetraédrica da caulinite, descrito para o depósito de caulino de São Vicente de Pereira, constitui um exemplo interessante para uma melhor compreensão do processo de precipitação dos filossilicatos (Tari *et al.*, 1999; Bobos *et al.*, 2001).

A influência inerente à variação de pH poderá de certa forma estar relacionada com o excesso de CO₂ promovido pelas próprias atividades antropogénicas que, por sua vez, poderá aumentar a acidez no ambiente biogeoquímico de interface solo (rocha) – biota ou solo (rocha) – água. Quando o k-feldspato é dissolvido na presença de excesso de CO₂, produzindo o ácido carbónico, a disponibilidade de sílica é reduzida para metade e o pH do meio desce para valores abaixo de 5 (Equação 5).



Por esta razão, e devido à acidificação acelerada dos meios naturais como resultado das atividades antropogênicas, o Al constitui uma preocupação devido ao potencial impacto ecotoxicológico nos solos, águas e plantas.

2.4. O alumínio na biosfera e pedosfera

Segundo Barabasz *et al.* (2002), o Al poderá ser responsável por exercer efeitos nefastos nas raízes das plantas e nos solos. No que respeita às plantas, e de acordo com Liang *et al.*, (2007), a concentração média de Al nas plantas superiores é da ordem de 0,2% em peso de cinzas. Segundo Feng (2000), na categoria das plantas dicotiledóneas, qualquer planta que contenha cerca de 1,5% de Al (em peso de cinzas) nos seus tecidos, é considerada acumuladora. Segundo estes autores, as dicotiledóneas acumuladoras de Al tiveram origem no período Terciário e, poderão ter desenvolvido a sua capacidade acumuladora como mecanismo de sobrevivência em solos tropicais (que apresentam grande quantidade disponível de Al de troca). Assim, considera-se que este foi um dos motivos que levou estas plantas ao desenvolvimento de um mecanismo de tolerância aos teores excessivos deste elemento (Cunha *et al.*, 2008).

Estudos efetuados por Khan *et al.*, (2008) em solos ácidos em áreas com atividade pós-vulcânica, ou áreas com drenagem ácida de minas (utilizando vários compostos de alumínio, entre os quais o principal foi o mineral alunite), permitiram observar que, o sulfato (SO_4^{2-}) e o K^+ têm uma grande influência na variação da concentração do alumínio móvel e assimilável. Assim, o aumento da concentração

destes iões diminui a concentração do Al livre, tendo um efeito regulador nos solos. Este estudo demonstrou que para valores de pH <5, o Al dissolvido é controlado pela atividade de SO_4^{2-} na solução, formando jurbanite, alunite e gbsite. Para soluções de valores de pH >5 a atividade do alumínio depende de uma fase não cristalina de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

O Al apresenta baixa solubilidade nos solos em condições de pH próximos da neutralidade e, duma maneira geral, entre pH 5 e 9. Em solos com pH <5 a solubilidade do Al aumenta, contribuindo assim para a competição de Al com os cations de outros elementos para os locais de troca nos minerais argilosos e matéria orgânica. O conteúdo total de Al nos solos está relacionado com as rochas originárias, do qual, a fração móvel ou disponível é importante para a fertilidade dos mesmos (Kabata-Pendias, 1993).

Como resultado da acidificação do ambiente, em parte devido às atividades antropogénicas, verifica-se uma mudança significativa no ciclo biogeoquímico do Al. A poluição atmosférica e dispersão em massa de fertilizantes, são fatores que influenciam o carácter ácido do ambiente e, consequentemente, a toxicidade do Al. A própria acidificação das águas pluviais já alterou os padrões de humidade na litosfera. Assim, a intervenção humana ao longo dos anos é com certeza um dos fatores que tem causado profundas alterações no ciclo biogeoquímico do Al.

Os ciclos biogeoquímicos são bastante influenciados por outros ciclos. O Al não é exceção e, como tal, verifica-se que os ciclos de silício e fósforo se encontram envolvidos no ciclo mineral do Al, contribuindo de forma indireta para a sua presença na litosfera. A gbsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ é o hidróxido mais abundante em solos com características ácidas. Estes hidróxidos apresentam várias cargas positivas em condições ácidas, adsorvendo aniões tais como SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} (Hsu, 1977;

Spaltenstein *et al.*, 1994). Em solução o Al forma complexos com hidróxidos [$\text{Al}(\text{OH})_x^{3-x}$, $x=1-4$; $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$], com F^- , SO_4^{2-} e com ligandos orgânicos como o tartarato, o oxalato e o EDTA. Na Tabela 2 apresentam-se as formas iônicas mais usuais do Al em função do pH:

Tabela 2. Formas de alumínio em função do pH (Donahue *et al.*, 1977)

Forma	pH
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	4
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$	5
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	10

2.4.1. Importância da matéria orgânica na especiação do Al

A matéria orgânica tende a formar complexos estáveis com Al. Por esta razão a presença de complexos orgânicos como ácidos húmicos (AH), carboxilatos ($\text{R}-\text{COO}$) e ácidos fúlvicos (AF) podem afetar o processo de especiação do Al e, conseqüentemente, a sua toxicidade, solubilidade e biodisponibilidade. Estes complexos facilitam a extração do Al a partir dos materiais parentais e os complexos OM-Al resultantes são transportados por processos de lixiviação para outros compartimentos ambientais, nomeadamente solos e águas. De acordo com Weng *et al.* (2002) com o aumento de concentração de AH e AF verifica-se uma variação da especiação do Al. Como consequência ocorre um aumento da concentração não só do Al solúvel mas ainda de complexos de Al e matéria orgânica (OM-Al) sendo que esta última é a que contribui em maior percentagem para o Al total.

2.5. O alumínio na hidrosfera

A hidrosfera constitui um dos meios que confere maior poder de dispersão entre os diversos compartimentos ambientais (solo e ar) e, por esta razão, caracteriza-se pela sua complexidade e diversidade.

O Al possui a capacidade de se distribuir amplamente no ambiente. Contudo, a composição e as características físico-químicas dos compostos parentais limitam a solubilidade do Al na água. Estes valores podem, na presença de valores de pH ácido (<4) ou básico (>8), e na presença de agentes complexantes, promover a dissolução do Al. Assim, em águas superficiais, o pH condiciona os constituintes e espécies presentes, os quais, por sua vez, se encontram relacionados com o teor de CO_2 e com o próprio processo de mineralização da água.

No capítulo V o tópico relativo à presença de Al nas águas irá ser desenvolvido de forma a contribuir com uma melhor explicação e contextualização deste tema.

2.6. Ecotoxicidade do alumínio

Todos os elementos químicos, mesmo ocorrendo de forma natural, podem ser potencialmente tóxicos para os organismos vivos no caso de estarem expostos a estes em doses suficientemente elevadas, podendo ainda contaminar os solos, as águas, o ar e os ecossistemas.

Muitos destes elementos químicos são necessários para as plantas e animais, sendo por esta razão designados por micronutrientes essenciais, como são exemplo o Cu, Fe, Mo, Zn, entre outros. No entanto, em determinadas condições ambientais podem ser bioacumulados em concentrações tóxicas e causarem perdas ecológicas. Por esta razão, torna-se importante obter um maior conhecimento no que respeita

os valores de fundo geoquímico (*background*) destes elementos químicos no ambiente (Tabela 3). Os valores de fundo referem-se à concentração dos elementos que ocorrem no ambiente em situações que podem não ser significativamente influenciadas por emissões antropogénicas ou por exposição natural inusual. Em todos os casos a concentração no solo e rochas é muito maior do que na água e, em geral, maior do que a que se verifica para os organismos.

Tabela 3. Valores de fundo geoquímico (*background*) do Al em rochas e solos (Krauskopf e Dennis, 1994).

Rochas e solos						
	Granitos	Basaltos	Xistos	Calcários	Arenito	Solo
Al (%)	77,00	87,60	88,00	9000	43,00	71,00

De acordo com o meio amostral e as características inerentes ao Al, as suas concentrações podem variar de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Variação da concentração de Al em diferentes meios amostrais (Schenck *et al.*, 1989).

Compartimento Ambiental	Níveis de Al
Atmosfera	[0.005 – 0.18] $\mu\text{g.m}^3$
Água superficial	< 0.1 mg.L^{-1}
Água para consumo	[0.001 a 1.029] mg.L^{-1}
Solo	[7 – 100] g.kg^{-1}
Plantas	[200 – 1000] mg.kg^{-1} em plantas acumuladoras

Uma das consequências resultantes da poluição caracteriza-se num aumento significativo da acidez do meio ambiente. Segundo Barabasz *et al.* (2002), verifica-se uma variação do pH da água para condições mais ácidas como resultado dos efeitos

das chuvas ácidas na química aquática. Este estudo demonstra ainda que a esta variação de pH corresponde um aumento da concentração do Al na água.

Pelos efeitos nefastos mencionados, a Comissão Europeia classifica os compostos de alumínio, com a designação de risco R50/R53 (EFSA, 2010), constituindo assim substâncias perigosas para organismos aquáticos e efeitos nefastos na água a longo prazo (Weng *et al.*, 2002).

Devido aos possíveis impactos derivados da toxicidade do Al, vários estudos ecotoxicológicos têm sido realizados nos últimos anos. Estes estudos demonstram uma vez mais que o Al pode, efetivamente, ser a causa de diversas disfunções em humanos, plantas e animais (Barabasz *et al.*, 2002). As chuvas ácidas e o constante aumento da acidez do ambiente induziram alterações de pH quer na água, quer nos solos. Como consequência verifica-se uma mobilização de iões Al que causam toxicidade e alterações desfavoráveis, nomeadamente no que respeita o crescimento de plantas, redução de colheitas, entre outros distúrbios que afetam não só as funções metabólicas animais e humanas, como também as funções metabólicas vegetais.

Apesar do esforço considerável desenvolvido ao longo dos últimos anos para alargar o conhecimento relativamente à química do Al nas águas, o progresso tem sido bastante lento e moroso. Fatores como a complexidade de reações que envolvem o Al, diversidade de processos de amostragem, preservação e análise, discrepância de dados termodinâmicos e cinéticos e a dinâmica dos sistemas naturais abertos, contribuem para a dificuldade na elaboração de modelos de comportamento do Al no ambiente.

Em soluções aquosas o Al não ocorre sobre a forma de ião livre mas sim sobre a forma hexahidratada, originando o hidróxido de alumínio (Figura 5).

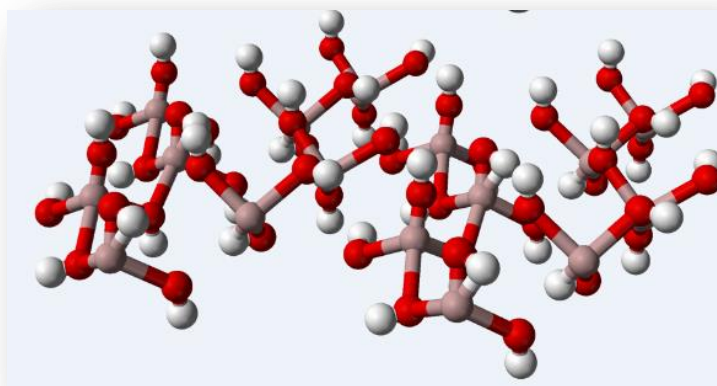


Figura 5. Estrutura química do hidróxido de Al hexahidratado. Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_alum%C3%ADnio

A qualidade dos solos é um fator limitante que afeta não só o crescimento mas também o rendimento das colheitas a nível mundial. Como resultado de processos geoquímicos e antropogénicos, a qualidade dos solos têm diminuído significativamente. Segundo Ciamporova (2002), apesar de o Al constituir um grande inibidor no que respeita ao crescimento das plantas em solos com baixos valores de pH, a sua fitotoxicidade ainda não se encontra totalmente compreendida. Contudo, a inibição do crescimento radicular e alterações estruturais ao nível da raiz constituem os sintomas primários para a toxicidade do Al, sendo que concentrações da ordem dos ppb poderão inibir o crescimento das raízes (Ciamporova, 2002).

2.7. Efeitos do alumínio na saúde humana

A exposição humana ao alumínio é inevitável devido à vasta gama de produtos e áreas em que é utilizado. Contudo verifica-se que esta exposição é, primariamente, pela via alimentar e pelo consumo de água. Apesar disto, a

quantidade de Al presente ao nível alimentar é bastante pequeno comparativamente à exposição por uso farmacêutico (Services, 2008).

O ser humano recebe em média, através da sua alimentação diária, um valor de Al que pode variar entre 3 e 36 mg.kg⁻¹. A baixa solubilidade dos sais de Al permite limitar os potenciais efeitos negativos sobre o ser humano. Para uma pessoa saudável, os teores típicos de Al na água são, em média, inferiores aos limites estipulados como causadores de efeitos letais no ser humano. No entanto, o problema toma contornos diferentes nos casos em que estamos perante pessoas com problemas na excreção de substâncias dispensáveis ou em excesso para o processo metabólico. Nestes casos o Al sofre processos de acumulação progressiva, que podem conduzir a níveis tóxicos para o organismo, provocando consequências graves para a saúde, como por exemplo doenças renais, sujeitando os doentes a tratamentos de hemodiálise.

De acordo com Srinivasan *et al.* (1999), existe uma forte suspeita de que a presença, ainda que residual do Al na água de abastecimento público, possa estar relacionada com diversas doenças neurodegenerativas. Vários estudos efetuados evidenciaram uma forte ligação entre a exposição ao Al e as múltiplas doenças do foro neurológico, nomeadamente Parkinson, e em particular a doença de Alzheimer. Segundo Exley (2013), existem evidências de que o Al poderá influenciar a entrada de iões Ca²⁺ nas células, causando danos a nível neuronal ou, eventualmente, a morte celular. De referir que embora se suspeite que o Al constitui um neurotóxico bastante forte, diversos estudos concretizados até à atualidade referem que o mecanismo pelo qual o Al exerce efeitos tóxicos ainda não é totalmente conhecido. Em humanos que possuam doenças renais crónicas, o Al pode causar encefalopatia, osteomalacia e anemia. Efeitos do foro neurocognitivo e psicomotor, bem como

anomalias electroencefalográficas foram reportados para valores de Al no plasma de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Allen *et al*, 1976). As crianças podem ser particularmente suscetíveis à acumulação do Al por serem mais suscetíveis, podendo levar a uma redução da eficiência renal.

A exposição ocupacional a Al ocorre principalmente devido a atividades mineiras e industriais relacionadas com a manipulação deste metal. Os níveis de exposição podem variar grandemente de acordo com o tipo de indústria e com as condições de higiene e proteção. Segundo a Organização Mundial de Saúde, a inalação de partículas de alumínio constitui uma grande preocupação atualmente. Por esta razão deveriam de ser encorajados esforços multidisciplinares por forma a potenciar uma maior compreensão da química do alumínio em ambientes biológicos, para determinar a toxicidade deste elemento ao nível molecular e celular.

Segundo Exley (2013) o Al existente no ambiente na forma natural não deverá constituir danos quer ao ser humano quer às espécies em geral. Contudo se as condições de acidez aumentarem dramaticamente as concentrações de Al nos ecossistemas também irão aumentar. Neste caso, a solubilidade do Al aumenta, tal como a sua mobilidade e facilidade de distribuição nos órgãos, causando assim uma maior toxicidade.

III. Materiais e Métodos

3.1. Localização e caracterização dos locais de amostragem

A região selecionada para avaliar a ecotoxicidade do Al situa-se em Alvarães (Concelho de Viana do Castelo), sendo reconhecida pela exploração de caulino desde o início do século XX. A exploração mais intensa iniciou-se em 1985, estando ainda ativa atualmente. Durante esta atividade formaram-se várias lagoas de sedimentação (Figura 6). Estas lagoas resultam da exposição do lençol freático, devido ao processo de exploração a céu-aberto onde a profundidade de escavação ultrapassou a altura do nível freático. O consequente rebaixamento deste nível cessou após o término da exploração originando as lagoas.

Dependendo da magnitude dos processos de evaporação, o nível da lagoa de sedimentação pode ser inferior ao nível do lençol freático dos aquíferos circundantes. Se este for o caso, verifica-se um abastecimento contínuo de água para a lagoa, através dos lençóis freáticos que abastecem o rio Neiva.



Figura 6. Localização das lagoas de sedimentação amostradas. Fonte: Google Earth

Durante o verão ou os períodos mais quentes, a perda de água será devida exclusivamente ao processo de evaporação. No caso da lagoa se situar acima do nível freático, ocorre a consequente perda de água para o aquífero. Nesta situação é igualmente provável que algumas destas lagoas possam subsistir por acumulação de águas da chuva, cuja infiltração é dificultada pela capacidade de impermeabilização que o caulino confere ao substrato.

Neste sentido, a essência da questão está na compreensão sobre as ocorrências aquando da formação destas lagoas e sobre as ações a tomar para o controlo do movimento das águas. Quando a dinâmica das lagoas e a geoquímica dos processos de superfície podem ser compreendidas e até previstas, é possível proceder ao controlo da qualidade da água. Por conseguinte, o presente estudo permite a aquisição de um maior conhecimento relativamente às lagoas existentes, tendo em conta os fatores geológicos, ecológicos e ambientais inerentes.

A exploração de Alvarões provocou ao longo do tempo alterações significativas que contribuíram para a evolução e desenvolvimento dos diversos ecossistemas naturais. Como estas alterações se devem à intervenção humana, o desenvolvimento designa-se por naturalmente induzido.

De entre as várias lagoas existente foram escolhidas quatro lagoas de forma a conciliar lagoas antigas e recentes.

A lagoa L₁, com elevada área, corresponde à zona de exploração mais antiga (Figura 7). Por esta mesma razão o seu grau de desenvolvimento e capacidade de resiliência é mais avançado comparativamente às restantes lagoas.



Figura 7. Aspeto da lagoa L₁ com pormenor de desenvolvimento de vegetação (A) e locais de menor profundidade (B)

Após observação atenta é possível distinguir duas tonalidades diferentes nesta lagoa, uma com cor verde e a outra com cor azul, o que poderá estar relacionado com a presença de diferentes tipos de algas com abundâncias de pigmentos fotossintéticos diversificados.

Os materiais existentes na zona envolvente da lagoa são bastante finos e, como tal, quando sujeitos a períodos de precipitação são facilmente erodidos. Como resultado deste processo, verifica-se a dissolução e consequente transporte destes materiais para o interior da lagoa.

A lagoa L₂ é a lagoa que possui o maior volume de água, apresentando margens bastante íngremes com materiais mais compactos e evidências de erosão acentuadas. Na envolvente dos locais em que existe maior número de sedimentos e a inclinação é pouco acentuada, observa-se uma vez mais a presença de plantas aquáticas (Figura 8).



Figura 8. Aspeto geral da Lagoa L₂ (A) com pormenor das margens (B)

A lagoa L₃ é atualmente a que tem um menor volume de água e apresenta uma coloração esverdeada intensa. Tal como é visível pela observação da Figura 9, esta apresenta taludes extremamente íngremes, tornando o acesso e a tarefa de recolha de água extremamente difícil. De notar que esta lagoa não apresentava qualquer tipo de vegetação na sua envolvente pelo que não foi possível proceder à recolha de plantas.



Figura 9. Aspeto geral da Lagoa L₃

A lagoa L₄ (Figura 10) constitui uma das áreas de exploração de caulino mais antigas. À semelhança de outras lagoas as margens são íngremes com rocha compacta, na sua maioria apresentando evidências de erosão acentuadas. Na envolvente dos locais em que existe maior número de sedimentos e a inclinação é pouco acentuada observa-se a presença de alguma vegetação.



Figura 10. Aspeto geral da Lagoa L₄ (A) com pormenor das margens (B)

3.2. Amostragem

Das lagoas de sedimentação existentes a céu-aberto foram recolhidas amostras de água, rochas e plantas de forma a proceder à caracterização da área de estudo sob o ponto de vista químico e ecotoxicológico do Al nos diferentes meios amostrais. De notar que os acessos às diversas lagoas representaram um grande desafio e constituíram uma séria dificuldade ao processo de amostragem devido ao facto de ter ocorrido elevada precipitação quer no ano transato, quer no ano de recolha das amostras.

3.2.1 Amostragem de águas

A amostragem das águas foi efetuada nas proximidades das margens (~2m) das lagoas e a uma profundidade máxima de 1m, com recurso ao uso de um equipamento manual que consta de um braço extensível e com um gobelé na extremidade para a recolha da água (Figura 11).



Figura 11. Procedimento para a recolha das amostras de água

Após o enchimento do gobelé, o conteúdo foi transferido para uma garrafa (1L) de polietileno, devidamente identificada. De referir que os gobelés e as garrafas utilizadas para o armazenamento foram previamente lavadas com ácido e água destilada por forma a minimizar possíveis contaminações do material. Também no momento da amostragem estes recipientes foram lavados com água das respetivas lagoas a amostrar. As amostras de águas foram preservadas no frio para evitar a sua possível deterioração (reações de oxidação-redução) que possam levar a processos de precipitação pela atividade microbiana.

Devido à elevada precipitação que se verificou no ano transacto, o processo de amostragem foi fortemente condicionado. A recolha de água em algumas lagoas

foi extremamente complexa devido ao facto de o solo se encontrar saturado de água e ser extremamente movediço. Assim, a recolha das amostras só foi possível recorrendo ao uso de calçado apropriado e fato e sempre supervisionado por pessoas experientes.

3.2.2. Amostragem de rochas *versus* solos

Em diversos pontos da envolvente das lagoas foram efetuadas recolhas de rochas/solos devidamente separadas e catalogadas de acordo com o local de amostragem, para a sua caracterização e ensaios em laboratório. De facto as rochas dominantes são caracterizadas pela presença do caulino sedimentar e nalguns sítios verifica-se a presença de uma capa fina (5 - 15 cm) de solos orgânicos (Figura 12).



Figura 12. Evidência da presença de matéria orgânica no solo

3.2.3. Amostragem de plantas

No local de estudo verificou-se a presença de algumas plantas aquáticas emergentes, principalmente das espécies *Typha latifolia* L. e *Juncus effusus* L., quer

ao nível das margens (zona de transição), quer no interior das lagoas. A colheita das amostras de plantas foi efetuada com o intuito de analisar a possível absorção do alumínio por estas plantas. Foram recolhidos alguns exemplares destas plantas de todas as lagoas, com exceção da lagoa L₃ devido à inexistência de vegetação nesta lagoa. As plantas foram recolhidas na totalidade, incluindo a raiz (Figura 13) e colocadas em sacos devidamente identificados, para posterior análise e caracterização qualitativa e química por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de absorção atômica, respetivamente.



Figura 13. Procedimento para a recolha (A) e armazenamento (B) de plantas

3.3. Tratamento das amostras

As amostras recolhidas foram submetidas a diversos procedimentos e técnicas analíticas de acordo com os parâmetros a determinar.

3.3.1. Amostras de água

Após a amostragem da água foi possível proceder à determinação *in situ* dos valores de pH, condutividade elétrica, total de sólidos dissolvidos, oxigênio dissolvido e temperatura.

No laboratório as amostras foram filtradas com filtros Millipore de diâmetro $<0,45\mu\text{m}$ e cada amostra foi guardada em frascos de 250 ml para a determinação de SiO_2 , alcalinidade, Al e aniões. Todas as amostras foram guardadas no frigorífico à temperatura de 4°C até à sua análise.

Parte experimental.

Por forma a avaliar a influência do pH da água na ecotoxicidade do Al bem como a relação com a concentração de SiO_2 , procedeu-se à dispersão de amostras de caulino numa solução com pH próximo de 2. Para tal foram pesadas 250 g das três amostras de caulino recolhidas em campo e procedeu-se à maceração das amostras num almofariz de ágata até obtenção de um pó. Seguidamente as amostras foram dispersas em 2.5 L de água e, depois de medido o pH inicial de cada uma das amostras, procedeu-se à acidificação das mesmas com HNO_3 a 65% para valores de pH próximos de 2.

As amostras foram deixadas em reação por um período de dois meses onde a variação de pH foi registada. Findo este tempo, a concentração de SiO_2 e Al dissolvidos foi medida recorrendo a espectrometria de absorção atómica.

3.3.2. Amostras de rochas (solos)

As amostras de rochas recolhidas foram dispersas em água desionizada para extrair frações $<2\ \mu\text{m}$ de acordo com a Lei de Stocks. As frações foram analisadas posteriormente por difração de raios-X e fluorescência de raios-X.

3.3.3. Amostras de Plantas

As plantas recolhidas foram cortadas e separadas em duas secções tal como ilustrado na Figura 14: folhas e raízes principais. As plantas foram lavadas numa primeira fase em água corrente de modo a eliminar as porções de solo mais grosseiras que se encontravam agarradas à superfície da planta, e depois em água destilada, num banho de ultrassons, de modo a remover o material que poderia ainda estar aderente às raízes e folhas. Posteriormente procedeu-se à sua secagem numa estufa ventilada a 40°C durante uma semana. Estas amostras foram depois reduzidas a pó recorrendo ao uso de um moinho de café.

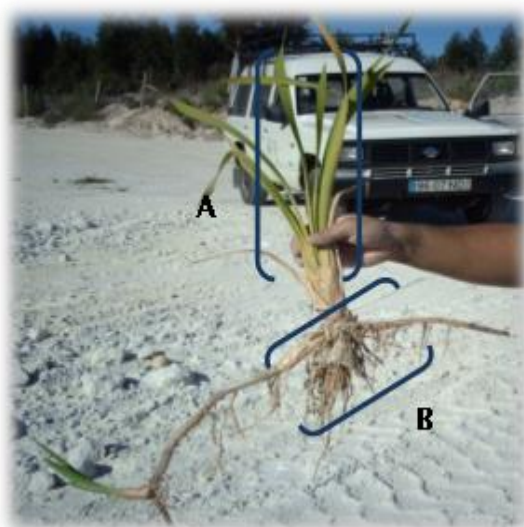


Figura 14. Amostra de *T. latifolia* [folhas (A) e raízes (B)], recolhida junto à lagoa L₂

Com o intuito de determinar os teores de vários elementos químicos nas raízes e folhas das plantas foi efetuada a sua digestão química recorrendo a uma solução ácida que consistia numa mistura de $\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ na proporção 2:2:1:1, respetivamente. Esta mistura foi aquecida a 40 °C até a evaporação total dos solventes. Seguidamente adicionou-se HCl (50%) à amostra restante e procedeu-se a um novo aquecimento (placa de aquecimento) mantendo a agitação constante. Deixou-se a solução arrefecer e procedeu-se à transferência para tubos de análise, completando-se o volume final de 10 ml com HCl.

3.4. Técnicas Analíticas

Neste subcapítulo iremos apresentar uma breve abordagem relativa às técnicas analíticas, equipamentos e parâmetros utilizados para a obtenção dos resultados analíticos.

3.4.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e temperatura) foram determinados *in situ* utilizando um sistema integrado de medidores portátil do tipo Crison-Hanna (Figura 15).

Foi possível determinar os valores de pH no após a dispersão da argila em água, recorrendo a um medidor de bancada do tipo HANNA – HI255, calibrado com soluções padrão de valores de pH 4.0 e 7.2.



Figura 15. Medição *in situ* dos parâmetros físico químicos.

A determinação da condutividade foi efetuada com um condutímetro Cole-Parmer, modelo 1481-50, após calibração com uma solução padronizada de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (25°C). Esta medida é diretamente relacionada com a concentração de sólidos dissolvidos em água. Os íões dos sólidos dissolvidos em água permitem que a água conduza uma corrente elétrica, a qual pode ser medida usando o instrumento acima referido.

3.4.2. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX estuda a estrutura da matéria cristalina, permitindo a identificação das fases minerais que, no presente caso, se encontram presentes nos solos e nas rochas. Assim, as frações argilosas $<2\mu\text{m}$ foram analisadas com um difractor de raios-X do tipo Rigaku Miniflex (Figura 16) no Centro de Geologia da Faculdade de Ciências do Porto, utilizando uma ampola de Cu com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540\text{\AA}$), monocromatizada por filtro de Ni. A intensidade de radiação utilizada

foi de 40 mA e uma tensão de 30 kV. A velocidade de rotação do goniómetro foi de 5s/0.01°. Foram preparadas amostras não orientadas para proceder à análise mencionada.



Figura 16. Aparelho de difração de raio x usado na determinação mineralógica das amostras de solo

3.4.3. Espectroscopia de Fluorescência Raios-X (FRX)

A FRX é uma técnica que permite determinar as concentrações de elementos químicos numa amostra através da exposição a radiação eletromagnética (raios-x e raios gama) a qual provoca transições eletrónicas entre as orbitais internas dos átomos. Estas transições permitem a identificação e medição da abundância da espécie envolvida na transição identificada. Assim, é possível a identificação do elemento tendo em conta a energia de fluorescência, e a intensidade desta permite medir a concentração desse mesmo elemento na amostra analisada.

Duas amostras de caulino foram analisadas por FRX no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro recorrendo ao equipamento Philips Automatic Bead Machine “Pearl’X3” (Figura 17).



Figura 17. Equipamento Philips Automatic Bead Machine utilizado em FRX.

3.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Esta baseia-se no pressuposto que as ligações químicas que constituem as substâncias possuem frequências específicas de vibração, às quais correspondem níveis de energia definidos de acordo com a molécula a ser analisada. Assim, a técnica de FTIR é amplamente utilizada uma vez que permite a caracterização qualitativa de diversos compostos.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) ou deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano (Figura 18).

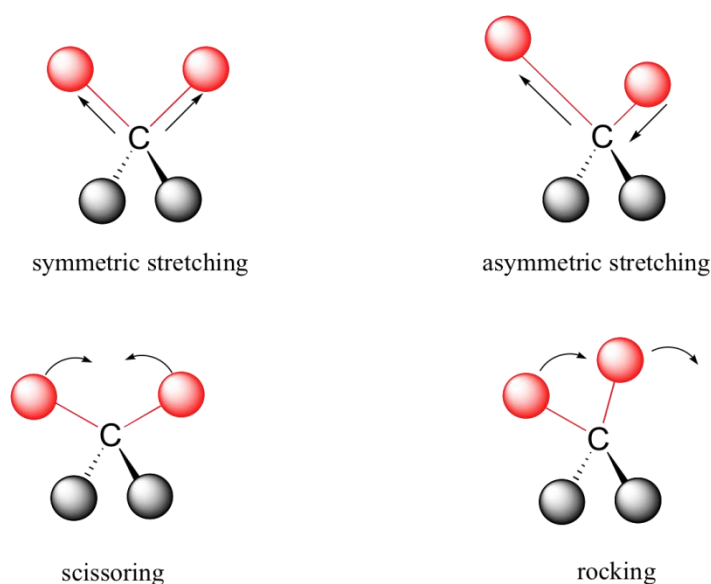


Figura 18. Representação esquemática dos modos de vibração verificados que ocorrem em FTIR.
Fonte: http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry.

No presente trabalho esta técnica foi usada para identificar os complexos químicos orgânicos ou inorgânicos existentes ao nível das plantas (raízes e folhas), frações argilosas inferiores a 2µm e nas suspensões coloidais inferiores a 0.45µm, obtidas depois de filtração das águas. As análises foram realizadas com um espectrómetro Tensor 27 Bruker no Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

As amostras foram preparadas homogeneizando uma mistura de 2 mg de amostra com 200 mg de KBr. Seguidamente recorreu-se à leitura da transmitância, recorrendo ao software Opus, modelo 72.139.1294.

3.4.5. Espectrometria de absorção atômica: EAA

A espectroscopia de absorção atômica (EAA) é um dos métodos de análise usado para determinar a maioria dos elementos químicos da tabela periódica. Esta técnica possui boa sensibilidade, permitindo a detecção de elementos presentes numa amostra em concentrações da ordem dos mg.Kg^{-1} . O princípio deste método baseia-se na absorção da energia radiante nas zonas do visível e ultravioleta por átomos neutros no seu estado livre (estado gasoso). Estes níveis de energia correspondem aos níveis necessários para promover a migração de eletrões de um nível energético mais baixo para níveis energéticos superiores.

A espectrometria de chama é uma técnica analítica usada para a determinação qualitativa e quantitativa de um elemento numa amostra. Neste método a amostra em forma de líquido homogéneo é introduzida numa chama onde reações químicas e termais criam átomos livres capazes de absorver, emitir ou fluorescer com comprimento de onda característicos de forma a permitir a caracterização dos respetivos elementos.

Dependendo do elemento a analisar são usadas para baixas temperaturas a chama Ar/Acetileno, a qual atinge cerca de $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (atomiza cerca de 30 elementos), ou para temperaturas altas o óxido nitroso, em vez do ar, o que aumenta a temperatura da chama, que passa a atingir valores de 3000°C (ex: Al, Si, Ti, que formam óxidos refratários), para elementos que formam compostos que não se dissociam baixas temperaturas.

Esta técnica foi usada para a determinação do Al nas amostras de água recolhidas das lagoas L₁ a L₄ (Tabela 5) e nas amostras com dispersão de argila, acidificadas.

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Tabela 5. Gama das soluções padrão para a construção da curva de calibração

Padrões	Concentração (ppm)	Vol. Pipetado (µl)
P ₀	0	0
P ₁	0.2	10
P ₂	0.4	20
P ₃	0.8	40
P ₄	1.0	50
P ₅	10.0	500

As soluções de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão cuja concentração inicial era de 1000 ppm de Al. Após medição dos valores constantes na Tabela 5, o volume de 50 ml foi completado com água desionizada.

As amostras foram preparadas procedendo à sua acidificação sem diluição prévia com 0.5 ml de HNO₃ num balão de volume final 50 ml.

3.4.6. Espectrofotometria Ultravioleta –Visível (UV–Vis)

A espectrofotometria de UV–Vis é um dos métodos analíticos que recorre à utilização da radiação do espectro magnético (100 a 800 nm), por forma a proceder ao estudo da interação da matéria com a energia radiante. Desta interação irão resultar transições eletrónicas entre as orbitais atómicas/moleculares que permitem determinar a absorção, como resultado das transições eletrónicas que envolvem os eletrões ligantes da amostra.

A Tabela 6 apresenta a gama de padrões selecionados para a construção da reta de calibração para proceder à leitura das absorvâncias a 815 nm, relativo à determinação da concentração de SiO₂. O volume final de 50 ml foi completado com

água desionizada e a solução padrão intermédia apresentava uma concentração de 10 ppm. Os padrões foram sujeitos ao mesmo modo operatório que as amostras.

Tabela 6.Gama de soluções padrão para a construção da curva de calibração

Padrões	Concentração (ppm)	Volume Pipetado (ml)
P ₀	0	0
P ₁	0.1	0.5
P ₂	0.2	1.0
P ₃	0.3	1.5
P ₄	0.4	2.0
P ₅	0.5	2.5
P ₆	1.0	5.0

O método utilizado para a determinação da sílica (EPA – Método 370.1) permite determinar a concentração de SiO₂ dissolvida em amostras de águas. Este método baseia-se na formação dos ácidos molibdossilícicos amarelo – esverdeados, como resultado da reação, em meio ácido, entre a sílica e o molibdénio (VI) (Ferreira Magalhães, 1989). O ácido silicomolíbico é posteriormente reduzido a um complexo silicomolíbico pela adição do ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico. As possíveis interferências que poderiam resultar da presença do ião fosfato são eliminadas pela adição de uma solução aquosa de ácido oxálico.

Para a determinação da SiO₂ dissolvida, pipetou-se 50 ml de amostra de água para um recipiente de teflon. Seguidamente adicionaram-se 1 ml de HCl (1:1) e 2 ml de reagente de molibdato de amónio. Agitou-se a solução pelo menos seis vezes e de seguida aguardou-se 5 a 10 minutos. Adicionou-se posteriormente 1.5 ml de ácido oxálico e agitou-se novamente. Após dois minutos adicionaram-se 2 ml do reagente redutor e agitou-se novamente a solução. Findos 5 minutos procedeu-se à

determinação da sílica por espectrofotometria UV-Vis para os seguintes valores de comprimento de onda: 480 nm, 665nm e 750nm.

3.4.7 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivo (ICP-AES)

A técnica de ICP é uma técnica analítica bastante utilizada atualmente que permite a determinação de diversos elementos metálicos e não metálicos com limites de detecção da ordem dos ng.L^{-1} . Esta técnica apresenta elevados níveis de detecção, sendo assim utilizada em análises geoquímicas. Assim, a fonte ICP converte os átomos dos elementos das amostras analisadas em iões que são posteriormente separados e detetados pelo espectrómetro. Esta técnica foi utilizada para determinar baixas concentrações de Al dissolvido na água das lagoas.

3.4.8. Espectrofotometria de absorção para pigmentos fotossintéticos

A análise dos pigmentos foi efetuada recorrendo a um espectrofotómetro genesis IOS UV-VIS (Figura 19).



Figura 19. Espectrofotómetro genesis IOS UV-VIS

Para a detecção dos pigmentos fotossintéticos presentes nas amostras de águas das lagoas L₁, L₂, L₃ e L₄, foi utilizado o método espectrofotométrico proposto por Lorenzen (1967) para a determinação da absorvância da clorofila *a* (Figura 20).

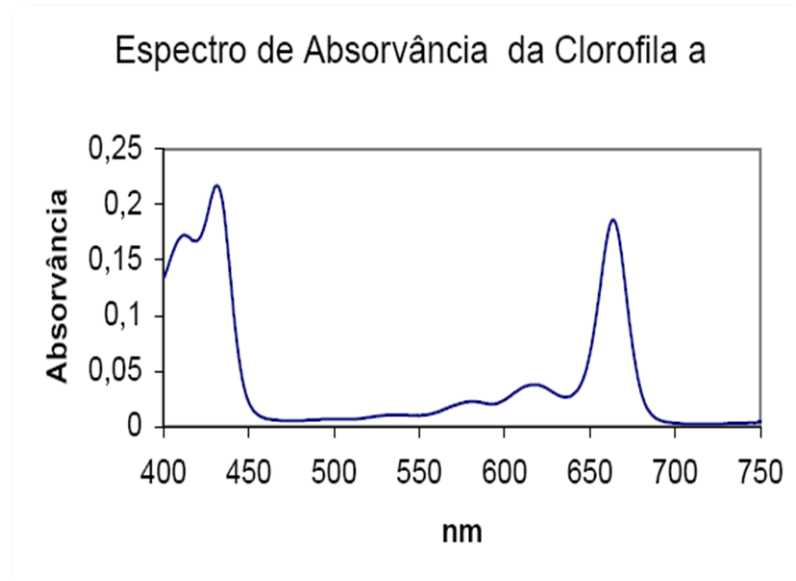


Figura 20. Espectro de absorção de referência para a *clorofila a*

A densidade ótica (DO) é normalmente usada em espectroscopia de absorção atômica para pigmentos fotossintéticos, por forma a determinar a quantidade de fotopigmentos na amostra inicial. A determinação dos pigmentos permite um cálculo mais rigoroso da clorofila *a* ativa e os valores destes pigmentos foram calculados com base nas equações propostas por Lorenzen (1967) abaixo indicadas:

- Clorofila *a* (mg/m³) = $26,7 * (665a - 665b) * v / (V * l)$
- Feopigmentos (mg/m³) = $[(1,7 * 665b) - 665a] * v / (V * l)$

→ 665a – valor da DO antes da acidificação

→ 665b – valor da DO depois da acidificação

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

-> v - volume de acetona utilizado (10ml)

-> V - volume de amostra filtrada (l)

-> l - percurso ótico.

As amostras de água (L₁, L₂, L₃ e L₄) usadas para a análise de pigmentos foram mantidas no frio e na ausência de luz até serem filtradas. Para o processo de filtração (filtros de porosidade de 0,45 µm) usou-se um volume de amostra de 250 ml, após homogeneização das mesmas (Figura 21 A). Seguidamente, o filtrado foi diluído em acetona a 90% e macerado até se obter uma pasta homogênea (Figura 21 B). Por fim, transferiu-se este conteúdo para balões volumétricos de 50 ml e perfez-se o volume com acetona a 90%. As amostras foram armazenadas ao abrigo da luz por um período de 24 horas de acordo com Strickland e Parsons (1972).



Figura 21. Processo de filtragem e maceração das amostras de água para análise dos pigmentos fotossintéticos

Após o processo de centrifugação de cada uma das amostras a 3500 rpm durante 15 minutos, retirou-se cuidadosamente os tubos da centrífuga por forma a não ressuspender o material sólido sedimentado. Imediatamente a seguir foram colocados 3 ml de sobrenadante de cada uma das amostras em cuvetes de vidro com 1 cm de campo ótico.

As várias absorvâncias dos extratos foram lidas em diferentes comprimentos de onda, nomeadamente a 430 nm, 665 nm (pico da *clorofila a*) e 750 nm (representa o valor da turbidez). Antes da medição para cada comprimento de onda, o espectrofotómetro foi calibrado com acetona a 90%. Depois de realizadas estas primeiras medições, adicionam-se duas gotas de ácido clorídrico diluído (HCl) às cuvetes, misturou-se e mediu-se novamente as DO, mas agora apenas nos comprimentos de onda de 650 nm e 750 nm. No entanto, e como a destruição da *clorofila a* em feofitina não é imediata, deve-se esperar cerca de 4 a 5 minutos até efetuar a leitura após cada acidificação. A determinação da concentração de feopigmentos resultantes da degradação da *clorofila a* dá indicação do estado fisiológico das células.

3.4.9. Cromatografia Iónica

A cromatografia iónica é uma variante da cromatografia líquida e pertence ao grupo de técnicas de análise de iões usando resinas de troca iónica. Esta técnica permite a separação de iões de acordo com o tipo de interação que é estabelecido entre estes iões e a resina. A cromatografia iónica permite analisar iões orgânicos ou inorgânicos em diversas matrizes, nomeadamente, em águas.

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

A cromatografia iônica de fase líquida foi utilizada para a identificação e quantificação de aniões (cloreto, nitrato e sulfato) presentes nas amostras de água.

Após calibração do aparelho com soluções padrão apropriadas, procedeu-se à leitura da absorvância das amostras recorrendo a um espectrofotômetro Dionex 2000i nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições experimentais usadas em EAA para a determinação de Al dissolvido

Parâmetro	Condição
Loop	100µL
Sensibilidade	10µS
Eluente	0.285g NaHCO ₃ / 0.382g NaCO ₃ em 2L
Pré-coluna	e Dionex IonPac AS4A-SC
Coluna	
Regenerador	1.6mL H ₂ SO ₄ em 2L

Utilizou-se uma escala de sensibilidade de 10 µS, tendo-se efetuado diluição das amostras quando os picos excediam a escala pré-definida.

IV. Resultados

4. Fontes e mobilidade do alumínio

Neste capítulo iremos discutir os resultados obtidos e identificar as principais fontes de introdução do Al no ambiente e ainda como avaliar a sua mobilidade de acordo com as características do meio.

4.1. Fontes do alumínio na bacia sedimentar de Alvarães

Na bacia sedimentar de Alvarães, o Al encontra-se fixado na estrutura dos silicatos hidratados presentes no caulino sedimentar.

O grupo caulino-serpentina compreende o subgrupo do caulino que reúne espécies dioctaédricas e o subgrupo da serpentina que reúne espécies trioctaédricas. O subgrupo do caulino pode originar três estruturas polimórficas designadas por diquite, nacrite e caulinite. Estes grupos formam-se como resultado do processo de hidratação e perda da rigidez da estrutura cristalina do caulino. Estas estruturas diferem entre si de acordo com o tipo de empilhamento que a unidade lamelar pode possuir. A espécie que resulta do processo de hidratação da caulinite designa-se por haloisite, possuindo por esta razão uma maior desordem estrutural comparativamente com a caulinite. Esta apresenta duas formas, a haloisite-7Å e a haloisite-10Å que possuem sequências irregulares das camadas tetraédricas de sílica unidas a uma camada octaédrica de gibsite.

4.1.1 Resultados de difração de raios-X

A identificação dos minerais argilosos por DRX baseia-se essencialmente nas características distintivas representadas pelos planos de reflexão basais do tipo d(00l) ou d(hkl). Os agregados minerais das frações $<2\ \mu\text{m}$ foram preparados não orientados, no sentido de serem identificados os planos reticulares de tipo d(hkl). A análise de DRX das frações argilosas de diâmetro $<2\ \mu\text{m}$ resultantes da meteorização do caulino sedimentar demonstram que os minerais presentes nestas são: caulinite, quartzo e mica. No difractograma de raios-X (Figura 22), a caulinite encontra-se evidenciada para os planos de reflexão característicos presentes a $7.13\ \text{\AA}$ (d(001)) e $3.57\ \text{\AA}$ d(002). Os planos registados a $10\ \text{\AA}$ e $5\ \text{\AA}$ correspondem à mica e os que se apresentam a $3.34\ \text{\AA}$ e $4.24\ \text{\AA}$ são característicos do quartzo.

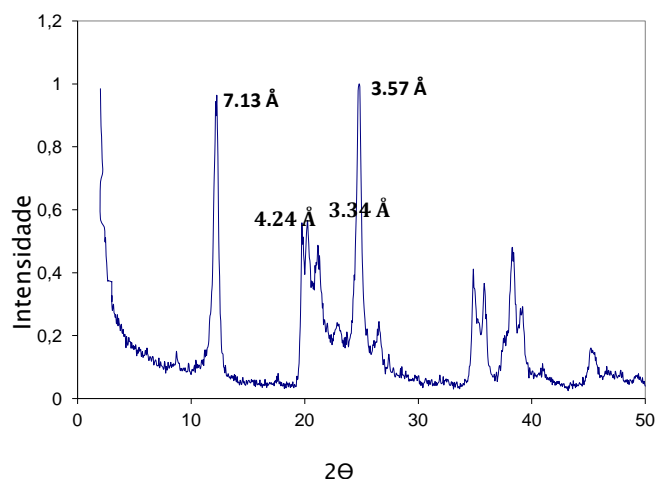


Figura 22. Difractograma das frações argilosas de $<2\ \mu\text{m}$

4.1.2 Resultados de fluorescência de raios-X

A composição química das frações argilosas inferiores a $2\ \mu\text{m}$ encontra-se representada na Tabela 8. Verifica-se que a percentagem de SiO_2 apresenta um valor médio de 47 %. Relativamente ao Al_2O_3 o valor médio é de 34 %. O valor restante até

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

100 % diz respeito a elementos em menores percentagens e água estrutural presente na estrutura do mineral. Estes valores estão de acordo com as proporções que constituem a caulinite uma vez que, o Al_2O_3 , integra a constituição não só dos minerais argilosos mas também a estrutura do gibsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

Tabela 6. Composição química das frações argilosas de diâmetro $< 2 \mu\text{m}$

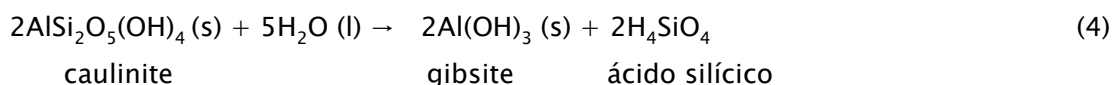
Amostras (%)	LA ₁	LA ₂	LA ₄
SiO ₂	45,3	48,3	47,07
TiO ₂	0,29	0,25	0,2
Al ₂ O ₃	33,98	33,81	34,73
Fe ₂ O ₃	1,98	1,17	3,16
CaO	0,02	0,02	0,02
MnO	0,04	0,01	0,04
MgO	0,63	0,29	0,68
Na ₂ O	0,92	0,3	0,38
K ₂ O	9,55	6,21	4,81
P ₂ O ₅	0,05	0,09	0,06
O	6,03	8,73	7,49
Total	98,79	98,89	98,65

A gibsite, apesar de ser um dos hidróxidos de alumínio mais abundante nos solos, não foi identificada nas frações argilosas $< 2 \mu\text{m}$. Tal seria de esperar uma vez que a caulinite constitui o mineral maioritário no solo estudado. Pela análise das percentagens obtidas é notável a presença de K₂O e Fe₂O₃ devido à existência de impurezas (micas e óxidos de ferro) nas frações argilosas estudadas. De notar que aquando a exclusão destas impurezas, verifica-se que efetivamente os valores em Al₂O₃ vão aumentar até cerca de 38% nas frações argilosas $< 2 \mu\text{m}$, o que está de acordo com a razão SiO₂/Al₂O₃ teórica para a caulinite (1.18).

4.2. Reações químicas que ocorrem no depósito de caulino

O mineral maioritário em Alvarães é a caulinite. Como este local se encontra num ambiente húmido, as reações de hidratação e hidrólise são habituais. Além de caulinite, outros minerais (feldspatos, micas ou outros silicatos) podem ser alteradas nas condições supergénicas originando formas minerais secundárias.

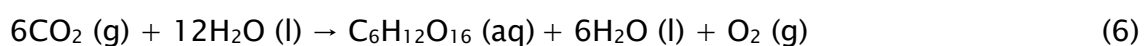
A reação química de hidrólise de caulinite vai produzir gibsite e o ácido silícico:



A dissolução da caulinite é mediada por condições ácidas através do consumo de iões H^+ disponíveis, bem como pela contribuição de alguns catiões e elementos alcalinos. O ácido silícico que resulta desta reação irá contribuir para o processo de acidificação das águas (Bobos *et al.*, 2001).

Aquando a hidrólise da caulinite podem-se formar outras espécies químicas como resultado da presença de ácido silícico e hidróxidos de alumínio (normalmente $\text{Al}(\text{OH})_3$). O Al^{IV} é estável a um pH ácido, em contraste com o Al^{VI} que é estável a um pH básico. A relação $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$, conjuntamente com o valor de pH, influenciam a precipitação de outras fases minerais.

Além da água temos de ter em conta também o CO_2 atmosférico que vai reagir com água:



A reação 6 diz respeito ao processo de fotossíntese que ocorre nas lagoas e através do qual as plantas e outros organismos transformam a energia luminosa em energia química. De notar que a presença de caulinite poderá contribuir para um aumento da taxa fotossintética, bem como um aumento na eficiência do uso da água para este processo em plantas aquáticas.

A reação 7 traduz o equilíbrio que se verifica à superfície entre a água e o CO_2 atmosférico. O CO_2 dissolve-se em água para originar ácido carbónico (H_2CO_3). Este último encontra-se em formas dissociadas (HCO_3^- e CO_3^{2-}) de acordo com os valores de pH registados na água. Em águas superficiais, a acidez permite inferir relativamente à concentração total de ácidos que possam estar presentes na amostra, medindo a capacidade que esta possui para consumir iões hidroxilo. De notar que a contribuição acídica proveniente do CO_2 não irá influenciar os resultados obtidos, uma vez que a sua contribuição não é significativa comparativamente com a contribuição de outras espécies, nomeadamente a concentração de ácido silícico.

4.3. Dinâmica do Alumínio: do caulino para a água

O Al encontra-se imóvel na crosta terrestre estando fixado na estrutura dos silicatos (rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares). O conteúdo total de Al nos solos, plantas ou águas provém de rochas primárias, nas quais a fração móvel ou disponível é importante.

A dinâmica do Al num ambiente supergénico é dependente das condições físico-químicas existentes e do tipo das reações químicas que decorrem num ambiente aquoso. Por isso, neste contexto procedemos à avaliação dos parâmetros físico-químicos, o tipo das suspensões coloidais presentes nas lagoas de

sedimentação e a possível transferência da sílica e do alumínio para o meio aquoso. De notar que se procedeu à análise dos aniões por forma a inferir relativamente à presença de macronutrientes e dos possíveis complexantes presentes.

4.3.1. Os parâmetros físico-químicos e o Al nas lagoas de sedimentação

Os parâmetros físico-químicos determinados *in situ* foram medidos nos meses de Junho e Julho. Os valores de pH, condutividade elétrica, O₂ dissolvido, total de sólidos dissolvidos (TSD) e temperatura relativos às lagoas LA₁, LA₂ e LA₃ e LA₄ encontram-se registados na tabela 9:

Tabela 7. Resultados da medição *in situ* dos parâmetros físico-químicos de cada lagoa.

Lagoa	pH	Condutividade (µS/cm)	O ₂ Dissolvido mg.L ⁻¹	T °C	TSD/mg.Kg ⁻¹
LA ₁	5.1	82.2	8.1	26.3	27.9
LA ₂	5.1	75.5	8.4	26.4	32.7
LA ₃	5.0	63.0	7.2	26.6	38.3
LA ₄	5.5	175.5	8.6	27.9	31.5

Verifica-se que para a lagoa LA₄ os valores dos parâmetros analisados são os que mais diferem, relativamente às restantes amostras. Esta diferença é evidente no que respeita a condutividade elétrica. O influxo de água proveniente do lençol freático poderá também sugerir uma alteração das características químicas da água da lagoa que por sua vez resultam no aumento da condutividade elétrica (Moore *et al.*, 2008). Pelo facto da lagoa LA₄ constituir o local de exploração de caulino mais recente, a sua capacidade de resiliência é também menor, o que poderá influenciar o desvio observado para os valores registados, comparativamente com as restantes lagoas. Contrariamente ao que normalmente se verifica, os valores de condutividade

e TSD não se encontram correlacionados uma vez que, apesar de a lagoa LA4 apresentar o valor mais alto de condutividade, possui um dos valores mais baixos de TSD. Tal poderá dever-se à maior presença de aniões (nomeadamente SO_4^{2-}), que por sua vez influênciam os valores de condutividade.

4.3.2. Suspensões coloidais nas águas das lagoas

As suspensões coloidais ($<0.45 \mu\text{m}$) foram analisadas por espectroscopia de infravermelho. O espectro de FTIR obtido encontra-se representado na Figura 23.

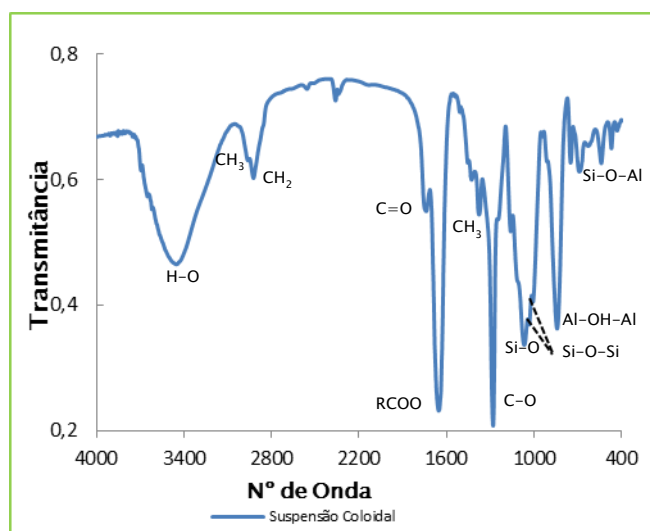


Figura 23. Espectro de FTIR para as suspensões coloidais $<0.45\mu\text{m}$

Verificou-se estiramento das ligações O-H a 3689 cm^{-1} , 3565 cm^{-1} e 3606 cm^{-1} , características da caulinite embora com uma intensidade bastante baixa. Identificou-se a banda de estiramento da ligação O-H presente a 3452 cm^{-1} . Os planos vibracionais evidenciados a 2950 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico das ligações alifáticas de CH_3 e CH_2 , respetivamente. A 1743 cm^{-1} verifica-se o estiramento da ligação carbonil C=O. Os planos de vibração das

bandas a 1647 cm^{-1} e 1434 cm^{-1} correspondem ao estiramento de dupletos relativos aos grupos funcionais carboxilato, enquanto o estiramento para a ligação CH_3 encontra-se representado nas bandas presentes a 1382 cm^{-1} . O plano vibracional a 1278 cm^{-1} poderá ser relativo ao estiramento da ligação C-O e deformação OH de grupos de ácidos carboxílicos (Santín, *et al.*, 2008). O plano vibracional relativo às vibrações Si-O são bastante evidentes e encontram-se representadas a 1157 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . De notar que esta ligação pode ser de certa forma suportada pela presença de outras vibrações de deformação observadas em zonas em que a frequência é inferior. Por isso, verifica-se o plano de vibração Si-O a 1049 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} . A presença da banda intensa a 838 cm^{-1} é indicativa de presença de sílica amorfa. Verificam-se ainda planos vibracionais para a deformação das ligações Al-O-Si e Si-O-Si a 545 cm^{-1} e 474 cm^{-1} .

4.3.3. Determinação de SiO_2 dissolvido

Os ambientes ricos em caulinite são fortemente hidratados e hidrolisados, onde a dissolução de SiO_2 ou do grupo de silanol é favorecida devido às reações de hidrólise e hidratação. A presença de SiO_2 nas amostras de água recolhidas foi determinada por espectroscopia de UV-Vis.

A reta de calibração obtida para a gama de padrões utilizados (Figura 24) apresenta um bom coeficiente de correlação $R = 0.9999$. A partir da curva de calibração e da respetiva equação da reta, foi possível determinar os valores de concentração de SiO_2 presente em cada uma das lagoas (Tabela 10).

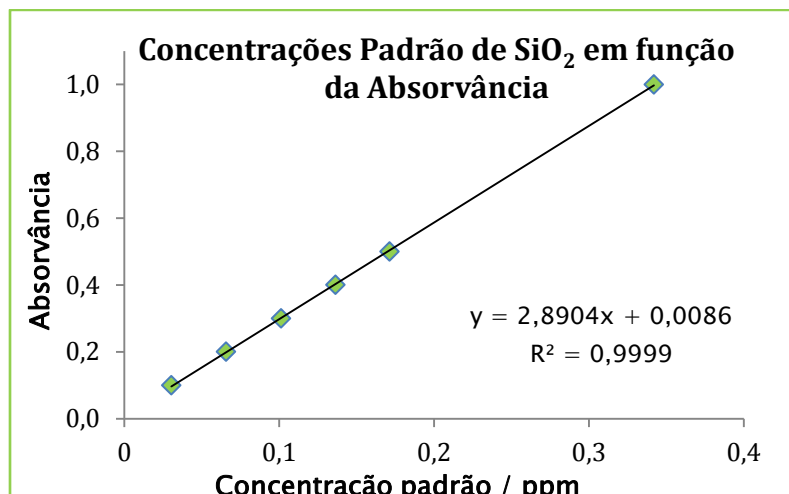


Figura 24. Reta de calibração obtida por espectrometria UV-Vis para a determinação das concentrações de SiO₂

Tabela 8. Concentrações de SiO₂ dissolvida determinada nas lagoas de sedimentação por espectrometria UV-VIS

Local	Concentração (mg.L ⁻¹)
LA ₁	0.843
LA ₂	1.259
LA ₃	7.071
LA ₄	0.706

4.3.4. Determinação de Al dissolvido

Não foi possível determinar as concentrações de Al dissolvido nas amostras de água por espectrometria de absorção atômica, devido às baixas concentrações presentes em solução. Segundo Kloppel *et al.* (1997), para valores de pH compreendidos no intervalo 4.5 e 8.5, o Al encontra-se dissolvido em águas naturais em concentrações médias de 3 mg.L⁻¹. Isto explica porque o Al não foi determinado, dado que os limites de detecção para o Al por EAA é de 1 mg.L⁻¹. Por conseguinte recorreu-se ao ICP-AES para determinar as concentrações em Al nas

águas das lagoas de sedimentação, cujos valores se apresentam na Tabela 11. Os valores determinados para Al não excedem o limite máximo permitido por lei para água de consumo ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Tabela 9. Concentrações de Aldissolvido na água das lagoas determinadas por ICP-AES

Local	Al $\mu\text{g.L}^{-1}$
LA ₁	45
LA ₂	46
LA ₃	60
LA ₄	53

4.3.5. Acidificação das suspensões de caulino

As amostras de rochas/solo de caulino recolhidas das lagoas LA₁, LA₂ e LA₄ foram dispersas e acidificadas com ácido nítrico ao longo de 2 meses. Por forma a avaliar a contribuição do pH para a solubilidade do Al, foram efetuadas medições por EAA no final do primeiro e segundo meses (Tabela 12).

Tabela 10. Concentrações de Al na solução de caulino acidificada a pH 2

Local	Al mg.L^{-1}
LA _{1m1}	9.6
LA _{1m2}	10.7
LA _{2m1}	14.5
LA _{2m2}	19.7
LA _{4m1}	20.8
LA _{4m2}	28.0

4.3.6. Determinação dos aniões nas águas das lagoas

Os teores dos aniões das amostras de água filtradas são apresentados na Tabela 13. De notar que estes aniões resultam da dissolução de minerais de rochas e solos presentes no ambiente. Estes aniões possuem grande importância no que respeita à solubilidade de cátions, nomeadamente o Al.

Tabela 11. Teores dos aniões nas águas das lagoas de sedimentação

Local	Aniões mg.L ⁻¹			
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
LA ₁	6	15.6	0.4	5.6
LA ₂	6	13.5	0.5	7.9
L _{2a}	6	13.6	0.4	8.0
LA ₃	6	15.4	0.5	1.3
LA ₄	10	13.8	0.5	46.0

4.3.7. Caracterização dos pigmentos

4.3.7.1. Organismos fotossintéticos

As algas são organismos eucarióticos. Estas possuem clorofila responsável por conferir um tipo de nutrição autotrófico, com consequente libertação de oxigénio para o meio. Por esta razão são consideradas organismos produtores primários de elevada importância, contribuindo com a produção de oxigénio para o ecossistema. Vivem geralmente em ambientes aquáticos como mares, lagos e rios (existem algumas que vivem em condições mais adversas nomeadamente neve, deserto, rochas, etc.). A maioria encontra-se à superfície da água visto que a luz a

profundidades superiores a 200 m não é suficiente para permitir que a fotossíntese se realize. São geralmente divididas em **macroalgas** e **microalgas** devido à grande variedade que possuem relativamente à morfologia, grau de complexidade e tamanho do corpo. Na sua maioria são microscópicas e constituem o fitoplâncton (que é a principal fonte de alimentação para a maior parte dos consumidores primários).

A classificação taxonómica das algas segue as regras do Código Internacional de Nomenclatura Botânica e as suas diversas características, como a natureza dos diferentes pigmentos fotossintéticos, o tipo de substância de reserva e a composição da parede celular, permitem incluir as algas em: **Cyanophyta** (ou Cyanobacteria), **Chlorophyta**, **Euglenophyta**, **Chromophyta** e **Rhodophyta**.

4.3.7.2. Pigmentos fotossintéticos

Visto que no fitoplâncton pode existir uma grande variedade de pigmentos fotossintéticos, nomeadamente clorofilas (*a*, *b*, *c* e *d*), carotenoides (carotenos e xantofilas) e ficobilinas que são responsáveis pelo processo fotossintético, estes pigmentos foram determinados nas amostras de águas.

A *clorofila a* é encontrada em grupos mais generalistas, nomeadamente algas e cianobactérias. Assim, esta corresponde ao principal pigmento fotossintético quando consideramos todos os organismos que possuem a capacidade de realizar a fotossíntese com consequente libertação de oxigénio. As clorofilas *b*, *c* e *d* encontram-se presentes em grupos mais específicos (Tabela 14).

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Tabela 12. Distribuição dos pigmentos que intervêm na fotossíntese nos grupos de algas e cianobactérias. Fonte: APUD CETESB (2014). X- ausente ; ✓ – presente

Grupos	<i>Clorofila a</i>	<i>Clorofila b</i>	<i>Clorofila c</i>	<i>Clorofila d</i>
Cianobactérias	✓	X	X	X
Rodofíceas	✓	X	X	✓
Criptofíceas	✓	X	✓	X
Dinoflagelados	✓	X	✓	X
Diatomáceas	✓	X	✓	X
Feofíceas	✓	X	✓	X
Euglenales	✓	✓	X	X
Clorofíceas	✓	✓	X	X

A relação entre a *clorofila a* e os outros pigmentos fotossintéticos indica o tipo de populações dominante e o estado fisiológico das mesmas. Estudo realizado por Margalef (1983) demonstrou que a proporção entre *clorofila a* e os restantes pigmentos é superior para células jovens e, geralmente, tanto maior quanto menor for a intensidade luminosa. Assim, a determinação da concentração de pigmentos constitui uma ferramenta útil uma vez que permite não só complementar a interpretação de resultados de análises químicas e físico-químicas mas também inferir relativamente ao estado fisiológico do fitoplâncton e consequente avaliação do estado do ambiente aquático.

4.3.7.3. Método de determinação do Índice do Estado Trófico de Carlson (TSI)

Carlson (1977) desenvolveu um Índice do Estado Trófico (TSI) mediado inicialmente por recurso a logaritmos de valores de *clorofila a* e fósforo total, introduzindo, mais tarde, um outro importante parâmetro, indicador da

transparência da água – profundidade do disco de Secchi (Carlson, 1980). Cada um destes parâmetros produz uma medida do estado trófico. O TSI ocorre como indicador do grau de eutrofização de uma determinada massa de água dulçaquícola, sendo calculado a partir de três parâmetros que podem ser traduzidos pelas equações seguidamente enunciadas:

$$TSI (ds) = 10 (6 - \log_2 ds)$$

$$TSI (cl_a) = 10 [6 - \log_2 (7,7 / cl_a \times 0,68)]$$

$$TSI (P_t) = 10 [6 - \log_2 (54,9 / P_t)]$$

ds – profundidade de visão do disco de Secchi (m)

cl_a – concentração de *clorofila a* na superfície (mg/m³)

P_t – concentração de fósforo total (mg/m³)

O TSI analisa a biomassa total existente e varia entre 0 (oligotrofia : > valor de ds e < valores de P_t e cl_a) e 100 (hiper-eutrofia; < valor de ds e > valores de P_t e cl_a), correspondendo o valor 50 ao estado de mesotrofia, baseando-se nas concentrações de *clorofila a*, de fósforo total e na profundidade de visão do Disco de Secchi. No intervalo numérico que se refere, cada subdivisão de 10 na escala de TSI representa uma duplicação da profundidade do disco Secchi, biomassa algal e fósforo total (Pereira e Rodrigues, 2006).

Aquando da utilização do TSI é importante considerar alguns pressupostos que dependem do próprio sistema em estudo (Pereira e Rodrigues, 2006):

- A transparência é uma função da biomassa fitoplânctónica;
- O fósforo total é o fator limitante no crescimento das algas;

– O fósforo total correlaciona-se diretamente com a biomassa.

A opacidade da água e a profundidade máxima a que se consegue ver está na maioria das vezes correlacionada com a quantidade de nutrientes presentes no meio. Os nutrientes promovem o crescimento de plantas microscópicas (fitoplâncton) que servem de alimento a animais microscópicos (zooplâncton).

A Tabela 15 traduz a associação entre os diferentes valores de TSI e as respectivas condições da qualidade da massa de água (Pereira e Rodrigues, 2006).

Tabela 13. Condições da qualidade da água de acordo com os valores de TSI

	PT ($\mu\text{g/L}$)	TSI (PT)	CLA ($\mu\text{g/L}$)	TSI (CLA)
Oligotrofia.	<10	<37	<2,5	<40
Mesotrofia.	10–35	37–55	2–10	40–53
Eutrofia.	>35	>55	>10	>53

De acordo com Michaud (1991), é proposta a seguinte relação entre as equações originais:

Oligotrofia: $\text{TSI} \leq 40$
Mesotrofia: $40 < \text{TSI} \leq 60$
Eutrofia: $\text{TSI} > 60$

De notar que a utilização de um índice do estado trófico é conveniente para quantificar a relação entre as alterações nos nutrientes (medidos pelo fósforo total), as alterações na biomassa algal (medida pela *clorofila a*), as quais, por sua vez, alteram a transparência da água.

Após a leitura do branco com acetona 90% procedeu-se à leitura espectrofotométrica das amostras para os seguintes valores de comprimento de onda:

- 480 nm: pico de absorção característico para a *clorofila b*
- 665 nm: pico de absorção característico para a *clorofila a*
- 750 nm: pico de absorção característico para a *feotina*

Neste trabalho prático, o índice de estado trófico foi determinado recorrendo apenas à concentração da *clorofila a* presente nas lagoas amostradas.

4.3.7.4. Determinação de pigmentos nas amostras de água

Para determinar o tipo de pigmentos presentes nas amostras de água recorreremos ao índice de Carlson. A presença de pigmentos fotossintéticos nas algas é uma característica fundamental no que respeita a sua constituição. A *clorofila a*, pigmento presente em todos os grupos taxonómicos de algas, é utilizada como indicador do índice de biomassa para o fitoplâncton e perifiton nos ecossistemas aquáticos.

Por forma a inferir relativamente à possível presença de pigmentos fotossintéticos foi efetuada a medição da absorvância por UV-Vis para os comprimentos de onda indicados nas Tabelas 16,17 e 18. De notar que a tonalidade de cor verde deve-se à presença de clorófitas e a cor azul deve-se à presença de cianobactérias.

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Tabela 14. Valores de absorvância obtidos a 480 nm

Amostra	Absorvância			Média
	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	
LA ₁	0.003	0.002	0.003	0.003
LA _{2a}	0.001	0.001	0.001	0.001
LA _{2b}	0.018	0.017	0.018	0.018
LA ₃	0.051	0.051	0.052	0.051
LA ₄	0.015	0.014	0.015	0.015

Tabela 15. Valores de absorvância obtidos a 665 nm

Amostras	Absorvância			Média
	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	
LA ₁	0.003	0.003	0.003	0.003
LA _{2a}	0.00	0.00	0.000	0.000
LA _{2b}	0.010	0.009	0.010	0.010
LA ₃	0.024	0.023	0.024	0.024
LA ₄	0.005	0.006	0.006	0.006

Tabela 16. Valores de absorvância obtidos a 750 nm

Amostras	Absorvância			Média
	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	
LA ₁	0.000	0.000	0.000	0.000
LA _{2a}	0.001	0.002	0.001	0.001
LA _{2b}	0.010	0.009	0.009	0.009
LA ₃	0.010	0.010	0.009	0.010
LA ₄	0.004	0.004	0.005	0.004

4.4. Dinâmica do Alumínio: do caulino para plantas

4.4.1. Plantas semi-aquáticas nas lagoas de sedimentação

As plantas semi-aquáticas são espécies de plantas em que parte da sua constituição se encontra imersa em água. Nas lagoas de sedimentação estudadas, verificou-se a presença de plantas macrófitas, nomeadamente *Typha latifolia* e *Juncus effusus*. O termo macrófitas é geralmente utilizado para denominar as formas de vegetação aquática, incluindo macroalgas, espécies de musgos e fetos adaptados ao habitat aquático. A classificação das macrófitas baseia-se em várias características, nomeadamente a forma de fixação ao solo, posicionamento na massa de água e morfologia das folhas (Sculthorpe, 1967).

O *J. effusus* é uma planta perene que se encontra amplamente distribuída em ambientes aquáticos nomeadamente lagoas, lagos e margens de rios. Esta planta evita solos alcalinos e a sua ocorrência é característica em ambientes argilosos e arenosos (Lansdown, 2014).

A *T. latifolia* constitui uma das plantas aquáticas mais comumente encontradas. São amplamente utilizadas na manutenção de lagos e lagoas pela capacidade de filtragem que possuem. Em ambientes ecológicos saudáveis podem atingir 3 metros e originar tapetes densos de rizomas.

4.4.2. Espectroscopia de infravermelho nas plantas

As plantas selecionadas para o presente estudo foram *T. latifolia* e *J. effusus*. Os espectros de FTIR bem como a sua discussão dos resultados apresentam-se seguidamente.

Juncus effusus: Foram obtidos os espectros de infravermelho para as raízes e folhas de *J. effusus* para as lagoas LA₁, LA₂ e LA₄ (Figura 25). Os planos vibracionais que ocorrem a 3697 cm⁻¹ e 3618 cm⁻¹ referem-se ao estiramento da ligação HO⁻ característicos da caulinite (Durães *et al.*, 2014). As bandas de estiramento das ligações O-H e N-H encontram-se presentes respetivamente a 3411 cm⁻¹ e 3311 cm⁻¹. Os planos vibracionais bem evidenciados a 2922 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ correspondem ao estiramento das ligações alifáticas de CH₂ e CH₃, e a 1735 cm⁻¹ verifica-se o estiramento da ligação carbonil C=O (Durães *et al.*, 2014). Os planos de vibração das bandas a 1637 cm⁻¹ e 1517 correspondem ao estiramento dos grupos carboxil COO⁻ e carboxilato R-COO⁻, respetivamente (Durães *et al.*, 2014). Foram identificados os planos de vibração relativamente ao estiramento de COO e CH₃ para as bandas presentes a 1380 cm⁻¹. As vibrações para Si-O são bastante evidentes e encontram-se representadas a 1163 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ e 1035 cm⁻¹. Finalmente foram ainda detetados os planos vibracionais de deformação das ligações Al-O-Si e Si-O-Si a 540 cm⁻¹ e 470 cm⁻¹ (Durães *et al.*, 2014).

Os mesmos planos vibracionais e ligações, no que respeita às raízes e folhas do *J. effusus*, foram obtidos para os locais LA₂ e LA₄. De referir que se verifica uma maior intensidade de absorção ao nível das raízes em todos os planos vibracionais identificados. Este aumento de intensidade poderá estar associado a uma maior quantidade de caulinite presente nas raízes da planta. Não foram identificados nos locais LA₂ e LA₄ as frequências de vibração típicas da caulinite para número de onda 3697 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹ nas folhas.

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

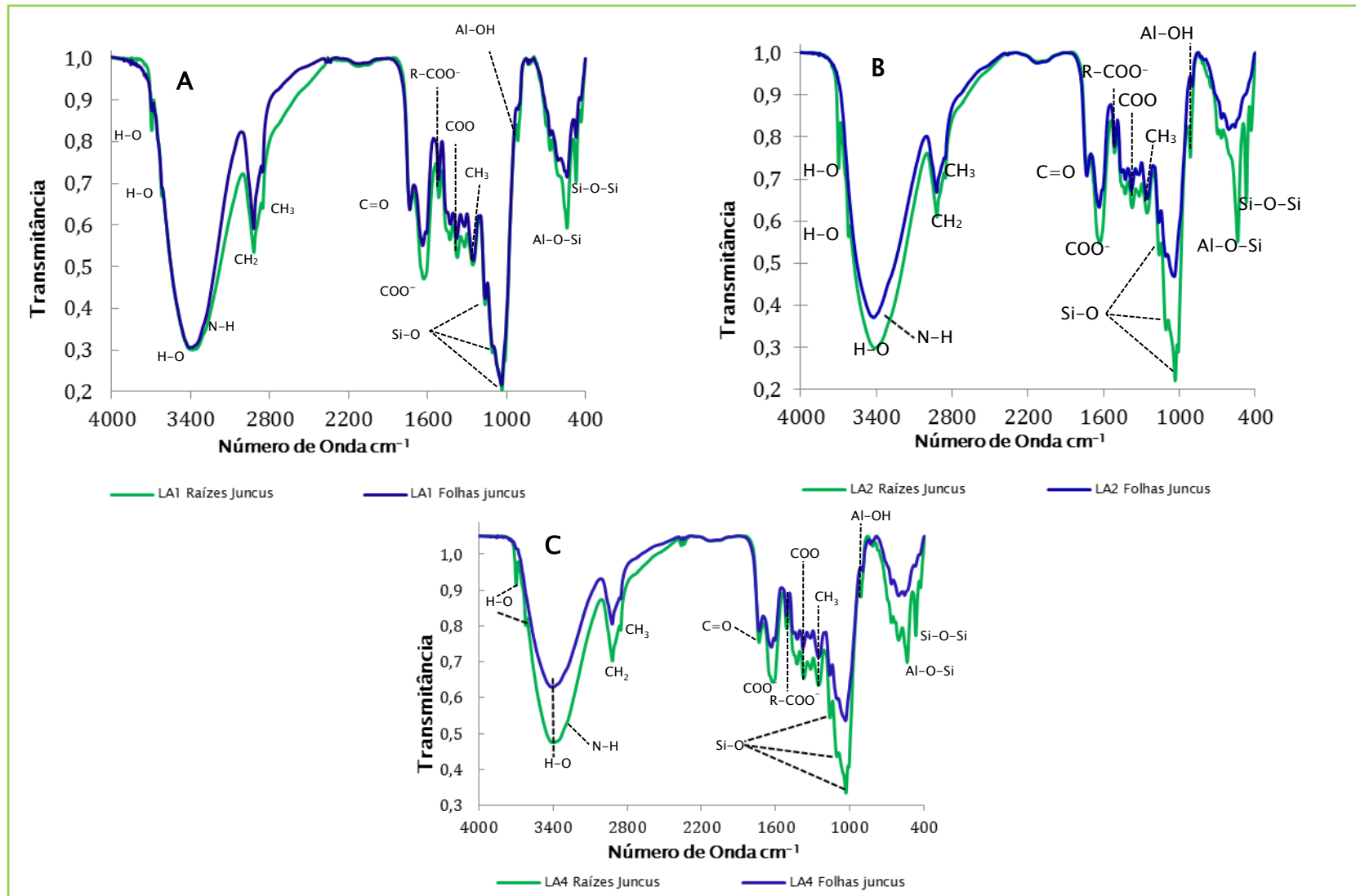


Figura 25. Espectros de FTIR das folhas e raízes de *J. effusus* em LA₁ (A), LA₂ (B) e LA₄ (C)

Typha latifolia: Os espectros de infravermelho obtidos para as raízes e folhas da *T. latifolia* (Figura 26), à semelhança do *J. effusus*, não diferem significativamente nas lagoas LA₁ e LA₄. Contudo, verifica-se uma diferença não só no que respeita à intensidade das ligações obtidas para as raízes e folhas, mas também na ausência ao nível das folhas dos planos de vibração característicos da caulinite. Assim, verificou-se apenas ao nível das raízes o estiramento das ligações O-H a 3697 cm⁻¹ e 3618 cm⁻¹. Em ambos os locais LA₁ e LA₄ foi identificada a banda de estiramento da ligação O-H presente a 3400 cm⁻¹. Os planos vibracionais bem evidenciados a 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ correspondem ao estiramento das ligações alifáticas de CH₂ e CH₃ e a 1737 cm⁻¹ verifica-se o estiramento da ligação carbonil C=O (Durães *et al.*, 2014). Os planos de vibração das bandas a 1633 cm⁻¹ e 1517 cm⁻¹ correspondem ao estiramento dos grupos R-COO⁻ e COO⁻, respetivamente. Foi ainda identificado o estiramento para a ligação CH₃ a 1380 cm⁻¹ (Durães *et al.*, 2014). O plano vibracional relativo às vibrações Si-O são bastante evidentes e encontram-se representadas a 1163 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ e 1035 cm⁻¹. Esta ligação é de certa forma suportada pela presença de outras vibrações de deformação observadas em zonas em que a frequência é inferior. A presença da banda de baixa intensidade a 837 cm⁻¹ é indicativa de presença de quartzo. Verifica-se ainda os planos vibracionais para a deformação das ligações Al-O-Si e Si-O-Si a 540 cm⁻¹ e 470 cm⁻¹, respetivamente (Durães *et al.*, 2014).

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

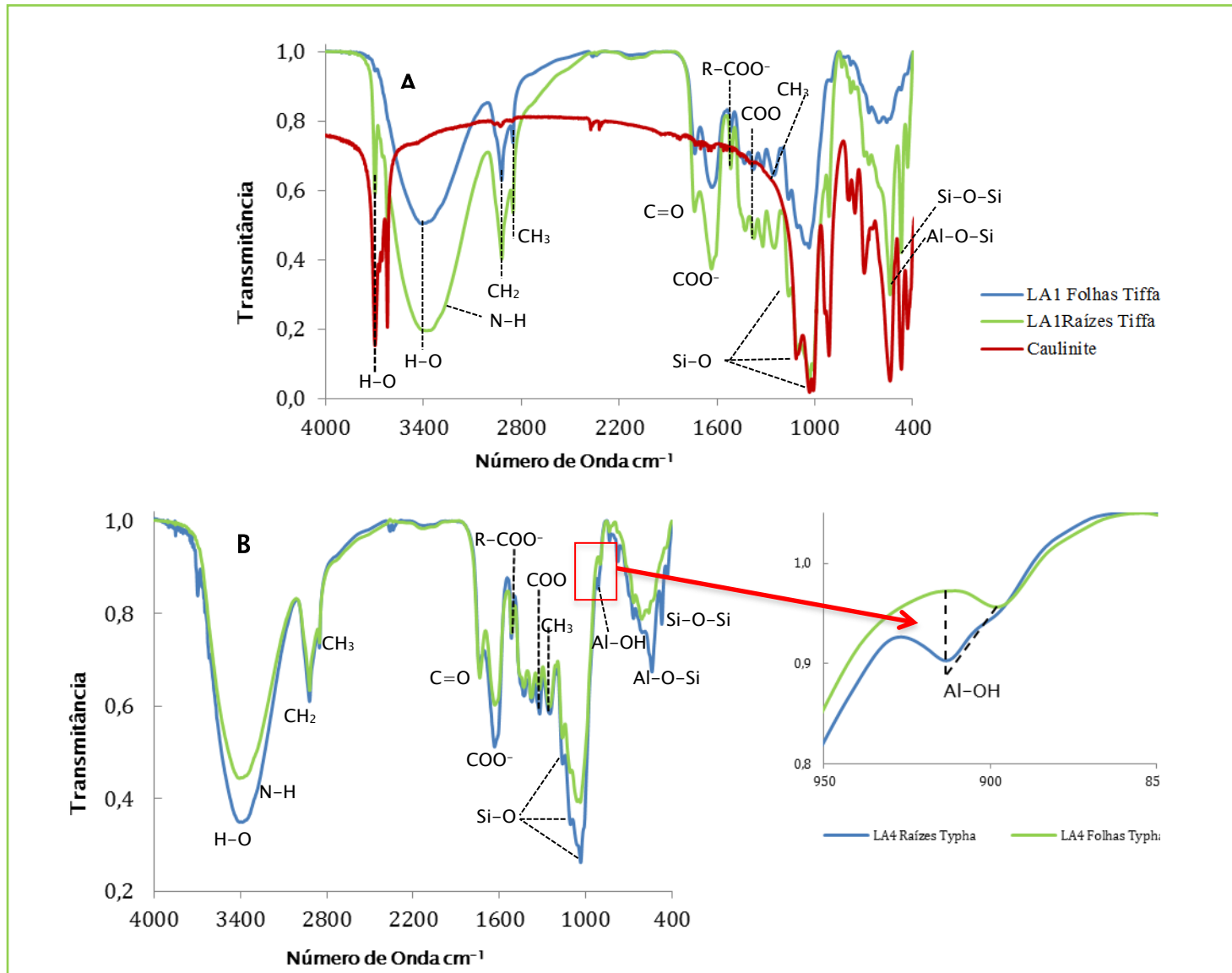


Figura 26. Espectros de FTIR das folhas e raízes da *T. latifolia* em LA₁ (A) e LA₄ (B)

V. Discussões

5.1. Breve apresentação dos resultados obtidos e suas implicações para a área de estudo

5.1.1. Ecologia das lagoas

As lagoas de Alvarães apresentam uma composição química peculiar e distante das restantes lagoas naturais. Como tal a composição biótica diversa que apresentam deverá estar adaptada às condições de anóxia e matéria orgânica provocadas pela compactação dos sedimentos caulíníticos e matéria orgânica presente nos solos.

Devido à sua localização geográfica, estas lagoas deverão apresentar estratificação térmica (Verão e Inverno) ao longo do ano, o que poderá interferir com a dinâmica da comunidade biótica. A comunidade autotrófica (pigmentos fotossintéticos) das lagoas foi caracterizada, com a finalidade de compreender o estado fisiológico das lagoas bem como a qualidade da água.

5.1.2. Caracterização bioquímica das lagoas

O primeiro trabalho efetuado relativamente à avaliação do impacte ambiental de elementos poluentes na envolvente do jazigo de caulino de Alvarães é atribuído a Nascimento *et al.* (1996). Os autores identificaram valores mais elevados dos cloretos, sulfatos, sódio e ferro na época de verão, enquanto os teores em bicarbonato eram mais elevados na época de inverno. A variação dos teores de aniões nas diferentes estações de amostragem prende-se com vários fatores: fonte

poluidora (lagoas, lixeiras), o pH das águas, o fluxo de drenagem e o efeito de diluição ligado à pluviosidade. Os autores determinaram concentrações de Al em água cujos valores variam entre 3 e 11.037 ppb, enquanto nas lagoas de sedimentação variam de 13 até 12.093 ppb.

De acordo com os resultados obtidos por Nascimento *et al.* (1996) as águas das lagoas apresentam no inverno e verão valores impróprios para consumo humano. Contudo, pode ser utilizada para rega. Tal deve-se ao facto de a legislação portuguesa estabelecer que os valores de Al admitidos para consumo humano não devem ultrapassar os 200 ppb, enquanto para rega o valor máximo é de 20.000 ppb. Com base nos valores obtidos nas Tabelas 11 e 12 verifica-se que apesar de o Al estar dissolvido na água, encontra-se presente em concentrações inferiores às estabelecidas por lei.

Os valores de concentração obtidos para SiO₂ sugerem que as reações de hidratação e hidrólise poderão ter ocorrido nas fases minerais, uma vez que os ambientes ricos em caulinite são fortemente silicatados e a dissolução de SiO₂ é favorecida devido a estas reações. Como seria de esperar, quanto menor for o volume de água, maior será a concentração registada. Assim, e tal como evidenciado na Figura 5 no Capítulo 3, a lagoa LA₃ é a que possui menor volume de água, o que poderá contribuir para o maior valor registado para a concentração de SiO₂.

A presença de *clorofila a*, pigmento presente em todos os grupos taxonómicos de algas, foi detetada em todas as lagoas amostradas e encontra-se na Tabela 19.

Tabela 17. Valores de TSI baseados na concentração de *clorofila a*

Local	TSI
LA ₁	2,9
LA ₂	4,3
LA ₃	12,9
LA ₄	2,9

A *clorofila a* é utilizada como indicador do índice de biomassa para o fitoplâncton e perifiton nos ecossistemas aquáticos. Com base nos valores determinados para o índice trófico de Carlson verifica-se que todas as lagoas, com exceção da LA₃, possuem um valor de TSI compreendido entre 2,5 e 10. Por esta razão verifica-se que a água destas lagoas apresenta características de mesotrofia. A lagoa LA₃ apresenta valores de TSI superiores a 10, pelo que podemos inferir que a água apresenta características eutróficas. De notar que estes dados encontram-se relacionados com a coloração verificada para as lagoas uma vez que a lagoa LA₃ apresentava uma cor esverdeada bastante acentuada.

Os aniões determinados por cromatografia iónica permitem-nos inferir relativamente à presença de nutrientes e a influência dos mesmos no que respeita à solubilidade e toxicidade do Al. Assim, pela análise da Tabela 13, verificamos a presença de valores significativos no que respeita à concentração de Cl⁻ e SO₄²⁻. De notar que devido ao carácter anfotérico que apresenta, o Al possui a capacidade de reagir com estas espécies iónicas.

5.2. Mecanismos de mobilidade de Al na zona de Alvarões

5.2.1. O alumínio nas águas

Na área estudada verifica-se um conjunto de processos de erosão vertical (redes de barrancos) nas vertentes das lagoas pelas águas de escorrência. Nas vertentes com materiais silto-argiloso bem compactados, num ambiente de sedimentação calmo, ocorre um processo de lixiviação química dos silicatos presentes. Como tínhamos apresentado no Capítulo II, os feldspatos, micas ou mesmo caulinite podem ser alterados através de processos de hidratação e hidrólise nas condições supergénicas.

As soluções resultantes apresentam características ácidas com uma concentração elevada em H_4SiO_4 e $\text{Al}(\text{OH})_4$. O $\text{Al}(\text{IV})$ é estável a pH ácido, em contraste com o $\text{Al}(\text{VI})$ que é estável a pH básico. A relação $\text{Al}(\text{IV})/\text{Al}(\text{VI})$ e o valor de pH podem influenciar a precipitação doutras fases minerais. A alteração destas fases minerais, provocada pela ação direta da água, é pois fator de elevada importância no processo de acidificação ligeira das águas da lagoa e dispersão dos elementos químicos no meio aquoso.

Neste caso, a reação que caracteriza a hidrólise da caulinite (equação 4), sugere a presença de um conjunto de processos de hidratação e hidrólise dos silicatos na área estudada, tal como enunciado no Capítulo 4.

A presença da caulinite foi identificada no espectro de DRX (Figura 22) onde o seu pico característico se encontra presente a 7.13 \AA . De notar que os picos seguintes sugerem a presença de uma estrutura desordenada e fortemente hidratada, própria da caulinite.

Na Equação 4 também se verifica a formação de ácido silícico. Contudo, é de evidenciar que a formação da SiO_2 coloidal e amorfa é possível. A presença de sílica amorfa tem um forte efeito sobre a concentração de alumínio nos aquíferos, águas de rios e lagos. Num pH variável entre 3.8 e 4.2, o Al pode ser absorvido pelo grupo siloxano (Si-O-Si), do qual vai resultar Si-O-Al. Esta ideia é suportada pelos diversos espectros de infravermelho, que identificam estes planos vibracionais no intervalo de 540 cm^{-1} a 670 cm^{-1} (Figura 25). Neste mesmo espectro, pode-se identificar, de igual modo, bandas de vibração no intervalo entre $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes ao estiramento da ligação O-H. A banda Si-O encontra-se exibida no intervalo entre 1200 e 1000 cm^{-1} , assim como as bandas a 539 cm^{-1} e 470 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de Al-O-Si e Si-O-Si, respetivamente. Verifica-se ainda a presença do complexo Al-OH identificado na gama de intervalo entre 898 e 960 cm^{-1} .

5.2.2. O alumínio nas plantas

Recorrendo à espectrometria de absorção atômica e após digestão química a pH 5, foi possível determinar a presença de sílica e Al nas raízes e folhas de *J. effusus* e *T. latifolia* (Tabela 20).

Tabela 18. Concentrações de SiO_2 e Al determinadas nas raízes e folhas de *J. effusus* e *T. latifolia*.

Espécie	Orgão	SiO_2 ppm	Al ppm
<i>Juncus effusus</i>	Raiz	480	145
	Folhas	172	66
<i>Typhia latifolia</i>	Raiz	214	86
	Folhas	68	22

Analisando os resultados obtidos verifica-se a presença de teores elevados de sílica e Al ao nível das raízes e folhas das plantas estudadas. Estes valores poderão

ser indicativos da possível bioacumulação destes elementos nas plantas aquáticas amostradas como resultado das reações mencionadas. As diferenças encontradas entre as raízes e folhas poderão dever-se à possível acumulação de Sílica e Al na superfície das raízes. Estudos demonstram que concentrações de Al de 1 mg.L^{-1} causam efeitos nefastos a nível do crescimento radicular da planta (Abedi *et al*, 2013). Verifica-se ainda que a planta aquática *J. effusus* possui maior capacidade de bioacumular SiO_2 e Al comparativamente com a *T. latifolia*.

De notar a presença ao nível das raízes do plano vibracional correspondente ao estiramento da ligação Al-OH. Este plano também se encontra na caulinite e é sugestivo da coordenação octaédrica. Contudo, verifica-se ao nível das raízes um desvio relativo dos picos (por exemplo de 914 cm^{-1} para 898 cm^{-1}) o que poderá sugerir uma nova espécie de Al que se encontra adsorvido das folhas das plantas.

As frequências correspondentes aos planos vibracionais Si-O-Si identificados nas raízes e folhas da *T. latifolia* e *J. effusus* são bastante similares aos da caulinite, o que sugere que a proveniência destes planos vibracionais se deve à possível adsorção deste mineral ao nível das raízes e posterior translocação para as folhas. Relativamente à ligação Al-Si verifica-se que são bastante similares ao nível das raízes de *T. latifolia* e *J. effusus*. Contudo verifica-se uma vez mais um desvio ao nível das folhas que poderá sugerir a presença de uma espécie de alumínio diferente.

5.3. Critérios para avaliar a toxicidade

Para avaliar a toxicidade de um ambiente aquoso, pedológico ou biótico devemos medir a concentração do elemento químico considerado tóxico por forma a determinar as espécies presentes no próprio ambiente. Neste subcapítulo apresenta-se um exemplo de modelação das espécies do Al no meio aquoso por forma a inferir relativamente às espécies que poderemos ter presentes na lagoa.

5.3.1. Especiação do alumínio

O termo especiação é usado para explicar a distribuição entre diferentes espécies, sendo essencial para uma maior compreensão no que respeita à toxicidade, disponibilidade e mecanismos de transporte dos diversos elementos no ambiente. Assim, a especiação permite avaliar a distribuição quantitativa das diversas espécies químicas de um dado elemento.

Devido à elevada abundância, utilização e toxicidade a distribuição do Al entre as diversas espécies tem sido alvo de estudo nos últimos anos, levando ao desenvolvimento de diversos métodos que permitem a identificação das espécies que possam ocorrer em sistemas naturais. Assim, a existência de casos, não só em Portugal mas no resto do mundo, que retratam elevadas concentrações de alumínio em meios naturais, justifica de certa forma a nossa intenção em compreender quais as formas que poderão apresentar uma maior toxicidade.

Apesar de não haver uniformidade no que respeita às designações dadas às diversas espécies de Al, os autores Srinivasan *et al.* (1999) propõem as seguintes designações para caracterizar as diferentes frações do Al:

- Al_{total} que corresponde à soma de todas as formas presentes em suspensão, as formas coloidais e formas monoméricas;
- Al particulado que diz respeito à soma do Al em suspensão e coloidal;
- Al monomérico, que por sua vez pode ser dividido em alumínio lábil e não lábil. A forma lábil inclui Al e os complexos com sulfatos e hidróxidos, entre outros. A forma não lábil diz respeito às formas que se encontram associadas ao carbono orgânico dissolvido.

De forma a providenciar uma maior compreensão relativamente às frações de alumínio, estas encontram-se esquematizadas na Figura 27.

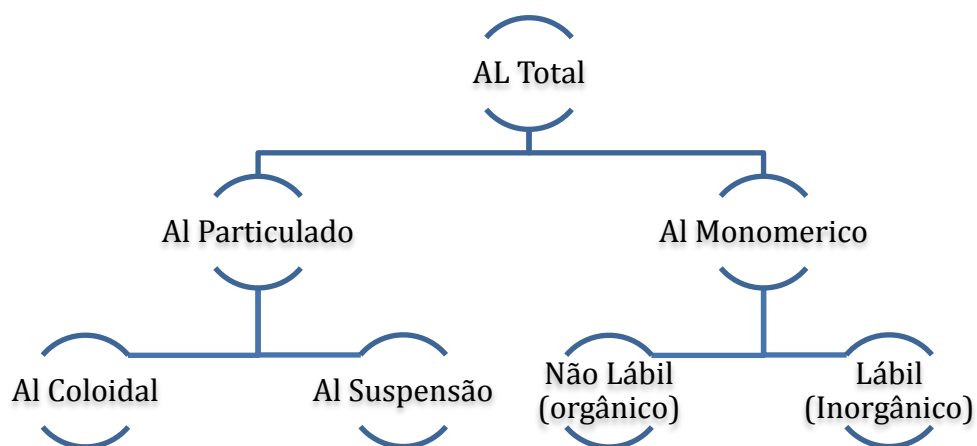


Figura 27. Representação esquemática das várias frações de alumínio (Srinivasan *et al.*, 1999).

Em geral o alumínio que se dissolve livremente na água do solo causa um aumento da acidificação do mesmo. Este encontra-se presente no ambiente em diversas formas com toxicidades diferentes que, por sua vez, podem interatuar com os componentes que possam estar presentes nos diversos compartimentos

ambientais. Segundo Srinivasan *et al.* (1999), a determinação das frações monoméricas lábeis são de extrema importância uma vez que dizem respeito às formas de Al mais tóxicas. Exley (2009) corrobora esta informação demonstrando que efetivamente as formas mais tóxicas de alumínio são as formas monoméricas, nomeadamente Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_4^- . Devido à dependência das espécies iónicas de alumínio em relação ao pH da solução, o Al é a espécie dominante nas soluções ácidas com $\text{pH} < 5$, enquanto as espécies Al(OH)^{2+} e Al(OH)_2^+ são relativamente importantes em soluções menos ácidas com pH entre 4,5–5,5. O Al(OH)_3 domina para valores de pH entre 5,2 – 9 e o Al(OH)_4^- em condições de pH fortemente alcalino com $\text{pH} > 8,5$ (Hausenbuiller, 1978; Spry e Wiener, 1991). Estas são as principais formas iónicas do alumínio que são tóxicas no sistema biótico, porque as outras formas são essencialmente insolúveis na água.

A Figura 28 ilustra a distribuição das espécies de alumínio em função do pH de acordo com a informação termodinâmica de cada espécie. Verifica-se efetivamente a presença das espécies com maior ecotoxicidade tal como enunciado por Hausenbuiller (1978). Verifica-se ainda que o nível de toxicidade tende a aumentar para valores de pH baixos ou altos comparativamente com valores de pH intermédios. Tal deve-se ao facto de a solubilidade de vários metais, inclusivamente o Al, poder ser descrita como anfotérica. Como exemplo, o Al(OH)_3 , bem como os aluminossilicatos, possuem uma solubilidade mínima para valores de pH entre 6 e 7 e mesmo para pequenas exposições a concentrações baixas, o Al dissolvido pode ser tóxico para os diversos organismos (biota) ou para águas.

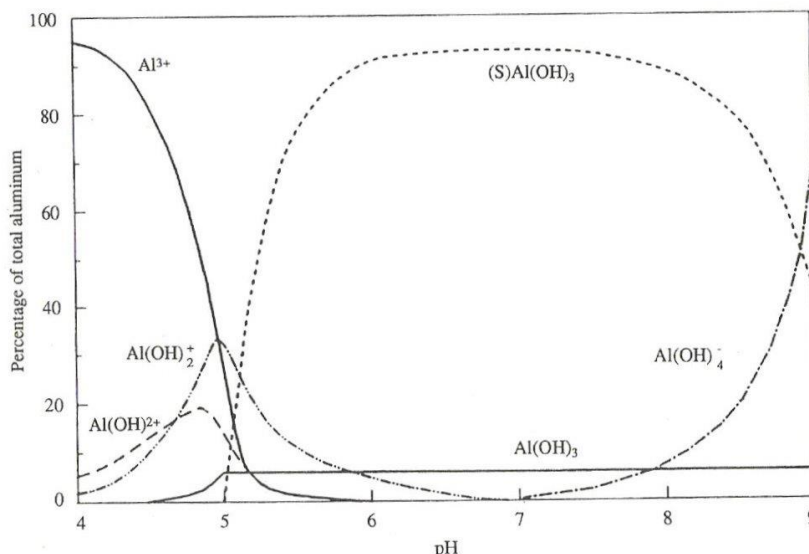


Figura 28. Especiação do Al em função do pH (Exley, 2003)

5.3.1.1 Especiação do Alumínio em equilíbrio com gibsita.

O alumínio dissolvido nas águas ocorre sob diversas espécies (Al e $\text{Al}(\text{OH})_{0,2,4}$), que apresentam uma toxicidade elevada. A concentração de cada espécie pode variar em função do pH, da temperatura e do tipo de complexo orgânico ou inorgânico existente. No caso estudado das lagoas de sedimentação, calculou-se a concentração do Al_{tot} nas águas em equilíbrio com a gibsita utilizando o programa MINTEAQ2 (Allison *et al.*, 1991).

Para valores de $\text{pH} < 4.47$ a concentração do Al_{tot} apresenta valores muito superiores aos limites admitidos (200ppb) para águas cuja finalidade é consumo humano. Na figura 30 encontra-se evidenciado o campo de concentração e pH que confere maior toxicidade ao Al.

Na tabela 21 encontram-se representadas as principais espécies de Al resultantes da modelação teórica recorrendo ao programa MINTEAQ2 a pH 5.

Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais
Ecotoxicologia do Alumínio nas lagoas de sedimentação de Alvarães

Tabela 19. Distribuição das espécies de Al a pH 5 por recorrendo ao programa MINTEQA2.

Species	Log Molality	Log Activity	Log Molality	Activity	Gamma
OH ⁻	1.001e ⁻⁰⁷	1.001e ⁻⁰⁷	-7.000	-7.000	-0.000
H ⁺	1.001e ⁻⁰⁷	1.001e ⁻⁰⁷	-7.000	-7.000	-0.000
H ₂ O	5.551e ⁺⁰¹	1.000e ⁺⁰⁰	1.744	-0.000	0.000
		H(0)	1.417e ⁻²⁵		
H ₂	7.087e ⁻²⁶	7.087e ⁻²⁶	-25.150	-25.150	0.000
		O(0)	0.000e ⁺⁰⁰		
O ₂	0.000e ⁺⁰⁰	0.000e ⁺⁰⁰	-42.081	-42.081	0.000
OH ⁻	1.016e ⁻⁰⁷	1.015e ⁻⁰⁷	-6.993	-6.993	-0.000
H ⁺	9.865e ⁻⁰⁸	9.861e ⁻⁰⁸	-7.006	-7.006	-0.000
H ₂ O	5.551e ⁺⁰¹	1.000e ⁺⁰⁰	1.744	-0.000	0.000
		Al	2.671e ⁻⁰⁸		
Al(OH) ⁴⁻	2.455e ⁻⁰⁸	2.454e ⁻⁰⁸	-7.610	-7.610	-0.000
Al(OH) ₃	1.284e ⁻⁰⁹	1.284e ⁻⁰⁹	-8.891	-8.891	0.000
Al(OH) ²⁺	8.597e ⁻¹⁰	8.594e ⁻¹⁰	-9.066	-9.066	-0.000
AlOH ⁺²	1.083e ⁻¹¹	1.081e ⁻¹¹	-10.965	-10.966	-0.001
Al ⁺³	1.077e ⁻¹³	1.073e ⁻¹³	-12.968	-12.969	-0.002
		H(0)	0.000e ⁺⁰⁰		
H ₂	0.000e ⁺⁰⁰	0.000e ⁺⁰⁰	-40.099	-40.099	0.000
		K	2.671e ⁻⁰⁸		
K ⁺	2.671e ⁻⁰⁸	2.670e ⁻⁰⁸	-7.573	-7.574	-0.000
KOH	9.388e ⁻¹⁶	9.388e ⁻¹⁶	-15.027	-15.027	0.000
		O(0)	1.314e ⁻¹²		
O ₂	6.572e ⁻¹³	6.572e ⁻¹³	-12.182	-12.182	0.000
		Si	8.013e ⁻⁰⁸		
H ₄ SiO ₄	8.001e ⁻⁰⁸	8.001e ⁻⁰⁸	-7.097	-7.097	0.000
H ₃ SiO ₄ ⁻	1.197e ⁻¹⁰	1.196e ⁻¹⁰	-9.922	-9.922	-0.000
H ₂ SiO ₄ ⁻²	8.267e ⁻¹⁷	8.253e ⁻¹⁷	-16.083	-16.083	-0.001

De notar que os valores obtidos e evidenciados na Tabela 21 e Figura 29 são suportados pela explicação providenciada no subcapítulo anterior. Assim, o intervalo de pH onde se verifica maior toxicidade por parte das espécies de alumínio potencialmente presentes (AlOH₂⁺, Al(OH)₃ e Al(OH)²⁺) encontra-se aproximadamente compreendido entre 3 e 5. De acordo com os valores modelados verifica-se a presença das espécies Al(OH)₃ e Al(OH)²⁺ com concentrações inferiores ao limite máximo estabelecido por lei.

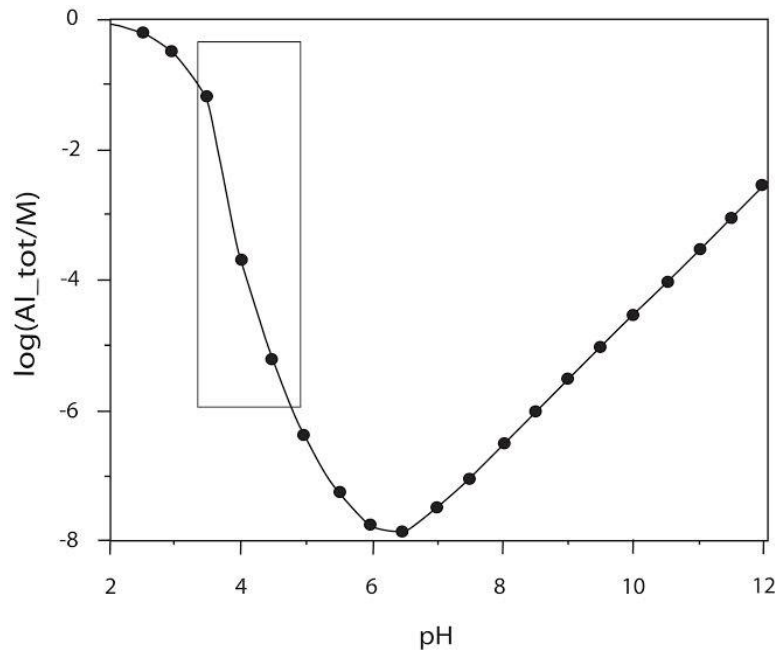
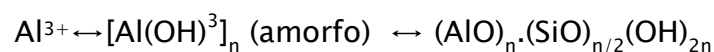


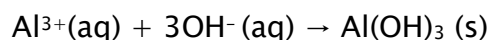
Figura 29. Diagrama de equilíbrio da concentração do Altot em equilíbrio com a gibsita, em função do pH

5.4. Soluções para reduzir a toxicidade de uma área contaminada com Al

De acordo com as diferentes espécies em que o Al pode surgir na natureza, a sua ecotoxicidade é um problema que pode influenciar a qualidade bioquímica de um ecossistema. Tal como evidenciado em equações anteriores, o ácido silícico poderá ser um dos produtos resultantes da hidratação da caulinite. De acordo com Exley (2009) é possível, em determinadas condições específicas, recorrer ao ácido silícico por forma a diminuir a ecotoxicidade do Al. Este mecanismo será possível através da formação de hidroxialuminossilicatos. De notar que também é possível a redução da ecotoxicidade do Al (valores de pH próximos da neutralidade), mediando a sua reação com ácidos húmicos de acordo com a equação abaixo indicada:

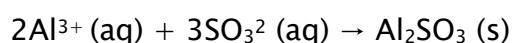
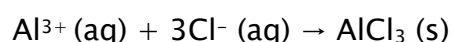


Devido à importância e influência inerente ao pH, este poderá ser utilizado como agente de minimização de toxicidade do Al. É assim possível proceder à redução da concentração de Al pelo aumento do pH de soluções, que irá provocar a sua precipitação em meio aquoso de acordo com a seguinte equação:



A redução da quantidade de Al^{3+} irá permitir uma diminuição da sua toxicidade.

A presença de aniões na água, nomeadamente Cl^{-} e SO_4^{2-} podem também desempenhar um papel importante no que respeita a diminuição da concentração de Al. Estes aniões possuem a capacidade de formar complexos com o Al, diminuindo assim a disponibilidade deste metal em água e, conseqüentemente a sua ecotoxicidade.



Os resultados que obtivemos relativamente à análise de FTIR sugerem a intervenção deste mecanismo uma vez que foi identificada a presença de espécies complexadas de alumínio nas suspensões coloidais, bem como a presença de concentrações de aniões, nomeadamente Cl^{-} e SO_4^{2-} .

Vários estudos demonstram que existem plantas com a capacidade de bioacumular Al. Assim, estas plantas poderão desempenhar uma função biológica importante na diminuição da ecotoxicidade de Al (Abedi *et al.*, 2013).

VI. Conclusões

Podemos concluir que foi possível atingir os objetivos propostos. Recorrendo a um conjunto de técnicas analíticas foi possível inferir relativamente à ecotoxicidade do Al pela análise de um conjunto de parâmetros obtidos.

Foi possível concluir que, com base nas concentrações de Al obtidas nas plantas, o Al poderá exercer efeitos ecotoxicológicos no que respeita ao crescimento radicular das plantas aquáticas amostradas.

Conclui-se que os valores obtidos de Al nas águas encontram-se abaixo dos limites estabelecidos por lei, o que poderá dever-se à diminuição da solubilidade de Al através da formação de complexos com os aniões presentes.

Os teores de SiO_2 dissolvida (0.706 – 7.0710 mg/L) detetados sugerem a existência de lixiviação dos minerais do caulino para as lagoas. Tal permite-nos concluir que, em períodos de maior pluviosidade o pH poderá subir, contribuindo também para uma diminuição de catiões na lagoa, nomeadamente Al.

O modelo de especiação utilizado permite concluir que para valores de pH <4.47 a concentração do Al_{tot} apresenta valores muito superiores aos limites admitidos (200ppb) para águas cuja finalidade é o consumo humano, sugerindo possíveis efeitos ecotoxicológicos na gama de pH considerado.

Podemos ainda concluir que foi possível inferir relativamente às possíveis espécies de Al presentes no ambiente amostrado, bem como a relação da especiação com o fundo geoquímico característico da região de Alvarães.

6.1. Propostas de estudos futuros

Como propostas de estudos futuros propõe-se a determinação do anião fosfato por forma a inferir relativamente à qualidade da água, uma vez que este poderá intervir em reações de complexação que diminuem a ecotoxicidade do Al. Para além disso, este é um fator que permite inferir relativamente ao TSI e, consequentemente, à qualidade da água.

Propõe-se ainda um estudo de biorremediação recorrendo à planta aquática *T. latifolia* de forma a explorar a sua capacidade de filtração de contaminantes da água.

A análise da especiação mostrou ser um ponto fulcral no que respeita à avaliação da toxicidade do Al. Por esta razão, sugere-se um estudo temporal considerando a influência de outros fatores para além do pH (nomeadamente matéria orgânica).

Ainda de sugerir é um projeto mais ambicioso e multidisciplinar, sobre possíveis fontes de contaminação de Al, bem como as espécies com maior toxicidade, por forma a estabelecer uma possível correlação no que respeita à sua influência a nível de doenças neurológicas. Ainda neste âmbito e devido ao facto de no local de estudo se verificar atualmente a exploração de caulino, seria interessante a análise dos possíveis impactes a nível de saúde humana na população da envolvente à mina, como resultado da possível inalação de partículas e pó.

Como trabalho futuro sugiro ainda a realização de ensaios de toxicidade recorrendo a organismos teste (nomeadamente *Daphnia magna*).

Referências bibliográficas

- Abedi, M., Bartelheimer, M. e Poschlod, P. (2013). Aluminium toxic effects on seedling root survival affect plant composition along soil reaction gradients – a case study in dry sandy grasslands. *Journal of Vegetation Science*. **24**(6): 1074–1085.
- Allen, C., Affrey, M.D., Gary, R., LeGendre, M.S., William, D. e Kaehny, M.D. (1976). The Dialysis Encephalopathy Syndrome – Possible Aluminum Intoxication. *The New England Journal of Medicine*. **294**:184–188
- Allison, J.D., Brown, D.S. e Novo-Gradac, K.J. (1991) Minteq2/Prodefa2, A Geochemical assessment model for environmental systems. Environmental Research Laboratory, Georgia, USA.
- Barabasz, W., Albinska, D., Jaskowska, M. e Lipiec, J. (2002). *Ecotoxicology of Aluminium. Polish Journal of Environmental Studies*. **11** (3): 199–203.
- Bobos, I., Duplay, J., Rocha, J. e Gomes, C (2001). Kaolinite to halloysite–7 Å transformation in the kaolin deposit of São Vicente de Pereira, Portugal. *Clays and Clay Minerals*. **49**(6): 596–607.
- Bobos, I. e Gomes, C. (2000). Dissolution of K-feldspar into Si–Al gel and crystallization of halloysite identified in the kaolin deposit of Sao Vicente de Pereira (Portugal). *Geologic Carpathica*. **51**(1): 49–58.
- Brookins, D.G. (1988) Eh–pH diagrams for geochemistry. Springer–Verlag, USA, 176p.
- Carlson, R. E. (1977). A trophic state index for lakes1. *Limnology and oceanography*. **22**(2): 361–369.
- Carlson, R. E. (1980). More Complications in the Chlorophyll–secchi Disk

Relationship, American Society of Limnology and Oceanography.

Ciamporova, M. (2000). Diverse responses of root cell structure to aluminium stress.

Plant Soil Journal. **226**:113–116.

Cunha, F., Baligar, V.C. e Pitta, G.V.E. (2008). Aluminum effects in plant and nutriente uptake parameters of soil and solution grown sorghum genotypes.

Journal Plant Nutrition. **18**(11): 2325–2338.

Delhaize, E. e Ryan, P. R. (1995). Aluminum Toxicity and Tolerance in Plants.

Plant Physiology. **107**(2): 315–321.

Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management, Intech.

Donahue, T.M., Anderson, J.G., Rawlins, W.T., Kaufman, F. e Hudson, R.D. (1977).

Apollo-Soyus O(3P) and N(4S) density measurement by UV spectroscopy.

Geophysucal Research. American Geophysical Union. Flórida, USA.

Durães, N., Bobos, I., Ferreira da Silva, E. e Dekayir, A. (2014). Copper, zinc and lead biogeochemistry in aquatic and land plants from the Iberian Pyrite Belt

(Portugal) and north of Morocco mining areas. *Environmental Science Pollution*. **22**(3): 2087–2015.

European Food Safety Authority; Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance aluminium sulfate. *EFSA Journal* 2010.

8(11):1889.

Emsley, J. (1991). *The elements*. Oxford New York, Clarendon Press; Oxford University Press, USA.

Exley, C. (2003). A biogeochemical cycle for aluminium? *Journal Inorganic Biochemistry*. **97**(1): 1–7.

Exley, C. (2009). Darwin, natural selection and the biological essentiality of

- aluminium and silicon. *Trends in Biochemical Sciences*. **34**(12): 589–593.
- Exley, C. (2013). Human exposure to aluminium. *Environmental Sciences Process Impacts*. **15**(10): 1807–1816.
- Feng, M. J. (2000). Role of Organic Acids in Detoxification of Aluminum in higher plants. *Oxford Journal of Plant and Cell Physiology*. **41**(4): 383–390.
- Hausenbuiller, R.L. (1978). *Science Science*. C, Brown. Dubuque.
- Hsu, P.H. (1977). Aluminum hydroxides and oxy-hydroxides. *Minerals and soil environments*. J.B.Dixon e S.B. Weeds, editions. pp.99–142. Soil Science Society of America, Madisonm Wisconsin.
- Kabata-Pendias, A. (1993). Behaviour properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*. **8**(2): 3–9.
- Khan, S., Cao, Q. Zheng, Y.M. Huang, Y.Z. e Zhu, Y.G. (2008) Health risk of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*. **152**(3): 686–692.
- Kloppel, H., Fliedner, A., e Kordel, W. (1997). Behaviour and ecotoxicology of aluminium in soil and water--review of the scientific literature. *Chemosphere*. **35**(1–2): 353–363.
- Kvande, H. e Drablos, P.A. (2014). The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies. Journal of Occupational and Environmental Medicine **56**(5): 23–32.
- Krauskopf, K., e Dennis, B. K. (1994). *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill Science. ISBN9780070358201.
- Lansdown, R.V. (2014). *Juncus effusus*. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2014.3.
- Lorenzen, C.J. 1967. Determination of Chlorophyll and phaeo-pigments:

- Spechtrophotometric Equations. *Limnology and Oceanography*. **12** (2): 343 – 340.
- Liang, Y., Sun, W., Zhu, Y. G. e Christie, P. (2007). Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. *Environmental Pollution*. **147**(2): 422–428.
- Margalef, R. (1983). *Limnología*. Edições Omega. Barcelona: 1010 pp.
- Mendes, B. S. e Oliveira, J. F. S. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. Lidel.
- Michaud, J.P. (1991). *A citizen's guide to understanding and monitoring lakes and Streams*. Washington State Department of Ecology, Publications office, Olympia, WA, USA, 360, pp.407–7472.
- Moore, R., Richards, G. e Story, A. (2008). Electrical conductivity as an indicator of water chemistry and hydrologic process. *Streamline Watershed Manag Bull*. **11**(2): 25–29.
- Mujika, J. I., Rezabal, E., Mercero, J.M., Ruiperez, F., Costa, D., Ugalde, J. M., e Lopez. (2014). Aluminium in biological environments: a computational approach. *Computation and Structural Biotechnology Journal*. **9**: 2014–3002.
- Nascimento, C., Ferreira da Silva, E. e Cardoso Fonseca, E (1996). Avaliação do impacto ambiental de elementos poluentes no envolvente do jazigo de Alvarães (Vila Fria–Viana do Castelo). *Revista da Universidade de Aveiro*. **10**(2): 81–95.
- Newman, M. C., e Unger M. A. (2002). *Fundamentals of ecotoxicology*. Boca Raton, FL, Lewis Publishers.
- Nordstrom, D. K. e Ball, J. W. (1986). The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science*. **232**(4746): 54–56.

- Pereira, L. e Rodrigues, A. (2006). Avaliação do estado trófico das águas nas Albufeiras da região Lisboa e Vale do Tejo. CCDR-LVT, Lisboa.
- Pietraszewska, M, T. (2001). Effect of aluminium on plant growth and metabolism. *Acta Biochimica Polonica*. **48**(3): 673–686.
- Santín, M., Trout, J.M. e Fayer, R. (2008) A longitudinal study of cryptosporidiosis in dairy cattle from birth to 2 years of age. *Veterinary Parasitology*. **155**(1–2): 15–23.
- Services, U. S. D. o. H. a. H. (2008). *Toxicological Profile for Aluminum*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 11–26.
- Sculthorpe, C.D. (1967). *The neology of aquatic vascular plants*. Edward Arnold, London. 610 pp.
- Schenck, R.U. Bjorksten, J. e Yeager, L. 1989. *Composition and consequences of aluminum in water beverages and other ingestibles*. Lewis TE. Environmental chemistry and toxicology of aluminum. Chelsea. Lewis Publishers, Inc 247–269.
- Smil, V. (2001). *Global biogeochemical cycles*. Handbook of Industrial Ecology, R.U. Ayres and L.W. Ayres, eds. Elgar Publishing, Cheltenham, pp. 249–259.
- Spaltenstein, E., Palma, P, Kristina, A., Christopher, A., William, M. D. e Stephen, L. (1994). Preparation and x-ray structure of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph}_2\text{SiH}_2)(\text{PMe}_3)$ *Journal of American Chemical Society*. **116**(22): 10308–10309
- Spry, D.J. e Wiener, J.G, (1991). Metal bioavailability and toxicity to fish in low alkalinity lakes. *Environmental Pollution*. **71**: 243–304
- Strickland, J.D.H. e Parsons, T.R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*. **167**: 310–315.

- Srinivasan, R., Russell, D. P., Edelman, G. e Tononi, G. (1999). Increased synchronization of neuromagnetic responses during conscious perception. *Journal of Neurosciences*. **19**: 5435–5448.
- Tari, G., Bobos, I.I., Gomes, C.S.F. e Ferreira, J.M.F. (1999). Modification of Surface Charge Properties during Kaolinite to Halloysite–7A Transformation. *Journal of Colloid Interface Science*. **210**(2): 360–366.
- United States Environmental Protection Agency. *Office of Air Quality Planning and Standards*. Innovative Strategies and Economics Group. and Research Triangle Institute. (2002). Economic impact analysis of metal can MACT standards. Research Triangle Park, N.C., U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Innovative Strategies and Economics Group.
- Walker, W. J., Cronan, C. S. e Bloom, P. R. (1990). Aluminum Solubility in Organic Soil Horizons from Northern and Southern Forested Watersheds. *Soil Scientific Society of America Journal*. **54**(2): 369–374.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. M. e Van Riemsdijk, W. H. (2002). Aluminum speciation in natural waters: measurement using Donnan membrane technique and modeling using NICA–Donnan. *Water Research*. **36**(17): 4215–4226.